N° d'ordre : 176

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marc GEY
INGÉNIEUR E.N.S.C.B.

Contribution aux cinétiques de radiopolymérisation

Soutenue le 7 Octobre 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président*

R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux .....

M. DESTRIAU, Professeur ..... *Examinateurs*

F. BALESTIC, Docteur-Ingénieur .....

1972

N° d'ordre : 176

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marc GEY
INGÉNIEUR E.N.S.C.B.

Contribution aux cinétiques de radiopolymérisation

Soutenue le 7 Octobre 1972, devant la Commission d'Examen :

MM.	A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur	*Président*
	R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux	*Examinateurs*
	M. DESTRIAU, Professeur	
	F. BALESTIC, Docteur-Ingénieur	

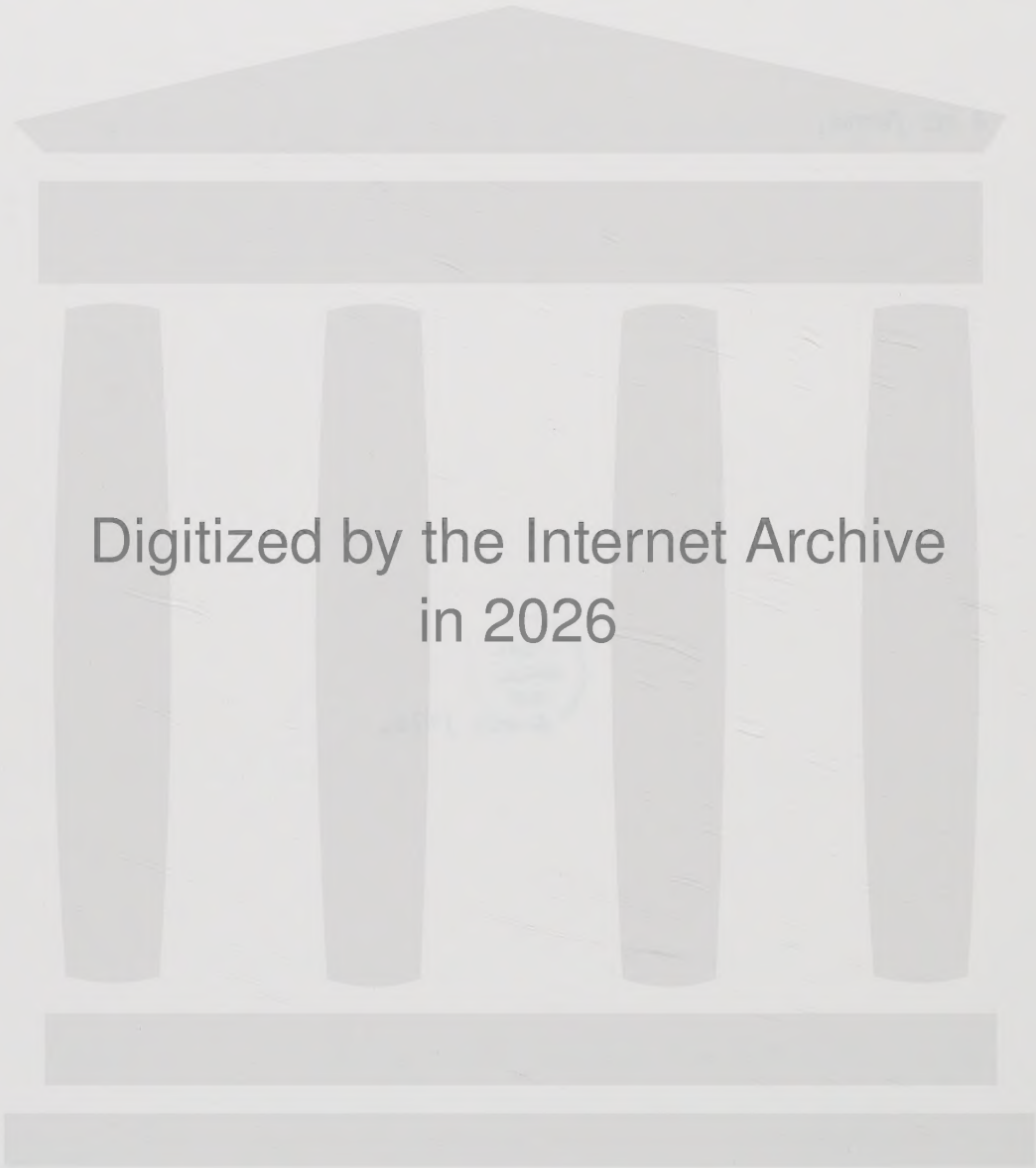
1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme,

A mon fils,

A ceux qui me sont chers.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0010

Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut, m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen de cette thèse. Tout au long de mon travail qu'il a inspiré et suivi avec un bienveillant intérêt, j'ai bénéficié de son savoir, de son expérience, de son dynamisme et je lui en exprime ici toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, a bien voulu siéger à ce jury. Qu'il me soit permis de l'en remercier vivement et de lui témoigner ma reconnaissance d'ancien élève.

J'assure également de ma respectueuse gratitude Monsieur le Professeur DESTRIAU, qui, après m'avoir fait profiter de ses enseignements à la Faculté a accepté de juger cette thèse.

Monsieur BALESTIC, Directeur de recherches en chimie au Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine (CESTA) m'a accueilli dans ses laboratoires. Je lui suis reconnaissant de l'intérêt constant qu'il a manifesté envers cette étude et des conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie chaleureusement Monsieur BEX, ingénieur au CESTA, de son amicale et efficace collaboration, grâce à laquelle ce travail a pu être effectué.

Je sais gré à mes camarades de laboratoire de leur participation à la réalisation technique de cette recherche et de leurs sympathiques encouragements.

Mes remerciements vont enfin à Madame CAZAUX qui a exécuté avec gentillesse et une grande habileté la dactylographie de ce travail.

CONTRIBUTION AUX CINETIQUES DE RADIOPOLYMERISATION

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : CINETIQUE DE RADIOPOLYMERISATION DES ACRYLATES DE BUTYLE ET D'HEPTYLE

Chapitre I - CONDITIONS EXPERIMENTALES 5
. Nature des échantillons
. Mise en oeuvre expérimentale
. Dispositif d'irradiation

Chapitre II- RESULTATS EXPERIMENTAUX 17
. Evolution du système
. Etude de la reproductibilité
. Résultats

Chapitre III - INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE 25
. Enoncé de la règle de PACAULT
. Application aux systèmes
. Lois phénoménologiques

Chapitre IV - ETUDE DU MECANISME 41
. Généralités
. Inhibition
. Contribution de la température et du débit de dose au mécanisme
. Transfert de charge

DEUXIEME PARTIE : GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE L'ACRYLATE DE BUTYLE SUR VOLTALEF 5500

Chapitre V - GENERALITES SUR LE GREFFAGE 51
. Définition
. Techniques de greffage radiochimique

Chapitre VI - ETUDE DILATOMETRIQUE DU SYSTEME LATEX DE VOLTALEF 5500 - ACRYLATE DE BUTYLE 55
. Description du système
. Conditions expérimentales
. Résultats et interprétation phénoménologique

Chapitre VII - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU SYSTEME VOLTALEF 5500 SOLIDE - ACRYLATE DE BUTYLE 63

. Conditions expérimentales

. Interprétation des spectres infrarouges initiaux

. Modification des spectres au cours du greffage

Chapitre VIII - INFLUENCE DU GREFFAGE SUR LES PROPRIETES DU POLYMERE 79

. Densité

. Température de transition vitreuse

. Propriétés mécaniques

CONCLUSION 91

BIBLIOGRAPHIE 93

INTRODUCTION

Les copolymères greffés ont acquis de nos jours une importance industrielle considérable, car ils permettent l'amélioration de nombreuses propriétés d'une macromolécule.

L'emploi de rayonnements ionisants apparaît comme l'une des techniques récentes de greffage les plus efficaces.

C'est une contribution à l'étude des effets de la mise en oeuvre de cette technique que nous proposons d'apporter dans ce mémoire. Nous retiendrons à cette fin, parmi les systèmes chimiques présentant un grand intérêt pratique le mélange acrylate d'alkyle - élastomère fluorocarboné (tel le voltalef).

Le monomère utilisé donne naissance à une certaine quantité d'homopolymère (1) suivant un mécanisme encore mal connu. Aussi convient-il d'éclaircir ce processus avant même d'effectuer un greffage.

C'est pourquoi la première partie de ce mémoire sera consacrée aux radiopolymérisations des acrylates d'heptyle et de butyle alors que dans une seconde partie, nous traiterons de la copolymérisation de ce dernier avec le voltalef.

L'application d'une axiomatique de l'évolution des systèmes actuellement proposée par PACAULT (2) doit permettre d'une part de définir et de préciser les conditions d'évolution, d'autre part de choisir les meilleures conditions de préparation de ces élastomères nouveaux dont les premiers ont été élaborés par BEX au Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine.

- Première partie -

CINETIQUE DE RADIOPOLYMERISATION DES ACRYLATES DE BUTYLE ET D'HEPTYLE.

- Chapitre I -

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - PURIFICATION ET CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES

1°) Purification

Les Acrylates de Butyle et d'Heptyle nous ont été fournis respectivement par les sociétés SCHUCHARDT et UGILOR.

Leur degré de pureté est supérieur à 99 %. Néanmoins, les produits contiennent un stabilisant à faible dose (15 ppm d'éther monométhylique de l'hydroquinone) qu'il faut éliminer. On procède pour cela par distillation sur colonne à bandes tournantes de un mètre de haut. Du chlorure cuivrique $CuCl_2$ est ajouté dans le ballon pour éviter une polymérisation en masse. Le débit est réglé à 2 cm^3- heure. Les produits totalement purs sont conservés à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur à 0°C.

2°) Caractéristiques

Les valeurs de certaines caractéristiques physiques des produits utilisés, déterminées au laboratoire, ou trouvées dans la littérature (3), sont résumées dans le tableau suivant :

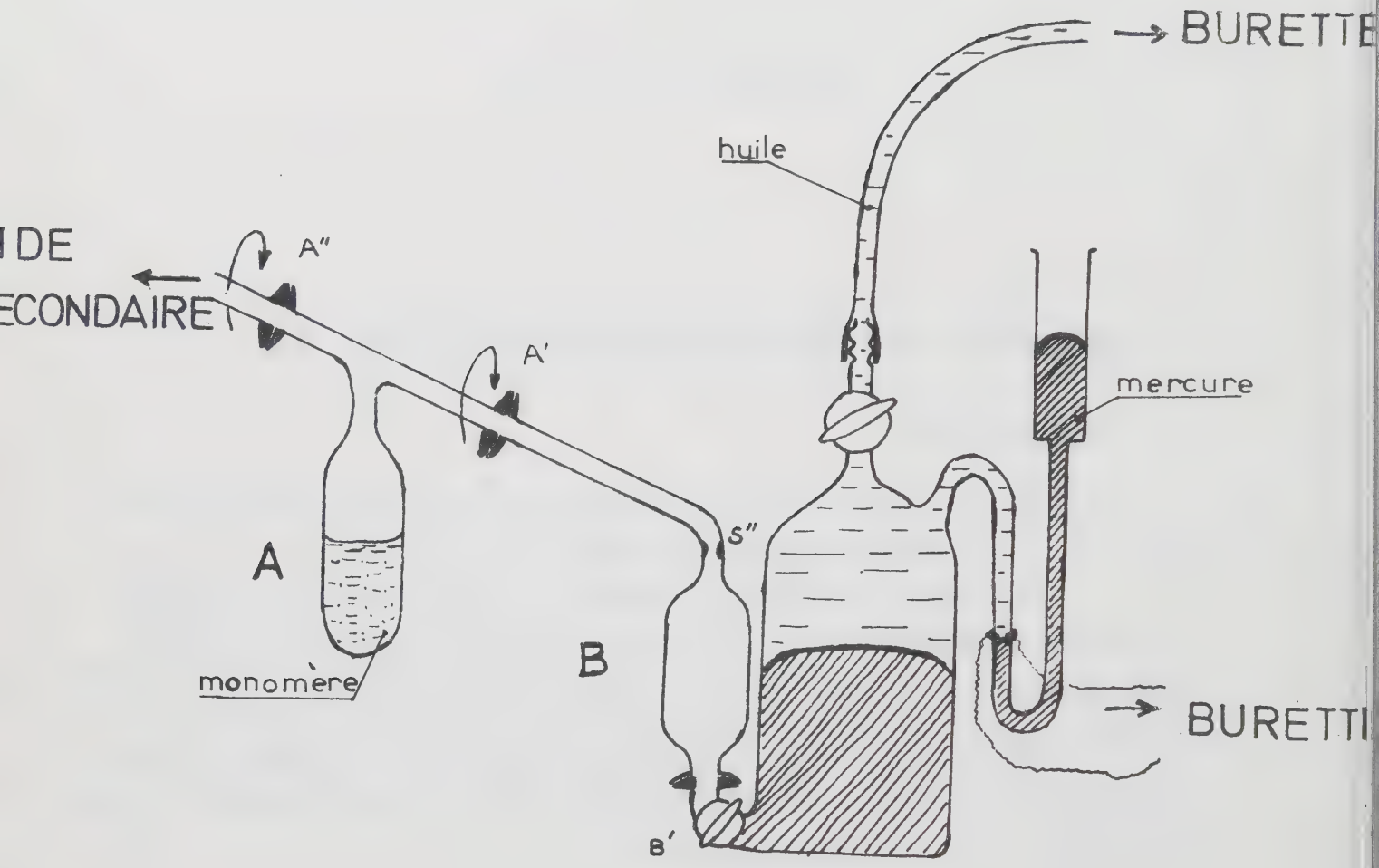


fig.1 - dispositif de dégazage.

VALEUR	ACRYLATE DE BUTYLE	ACRYLATE D'HEPTYLE
densité d_4^{25}	0,9015	0,8794
température de fusion	- 64°C	- 48°C
température d'ébullition 10 mm 25 mm 760 mm	 39°C 145°C	 106°C
indice de réfraction n_D^{25}	1,4185	1,4295
viscosité (25°C) (centistockes)	0,9	1,8
température de transition vitreuse	- 49°C	- 60°C

- TABLEAU I -

Liquides incolores, odeurs pénétrantes, ces deux acrylates doivent être manipulés avec des gants sous une hotte ventilée.

II - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

Nous suivons l'évolution d'une polymérisation amorcée par rayonnements ionisants. A cet effet, nous étudions la cinétique de consommation du monomère en mesurant la variation du volume réactionnel en fonction du temps. Auparavant, l'oxygène dissous dans le liquide est soigneusement éliminé par dégazage.

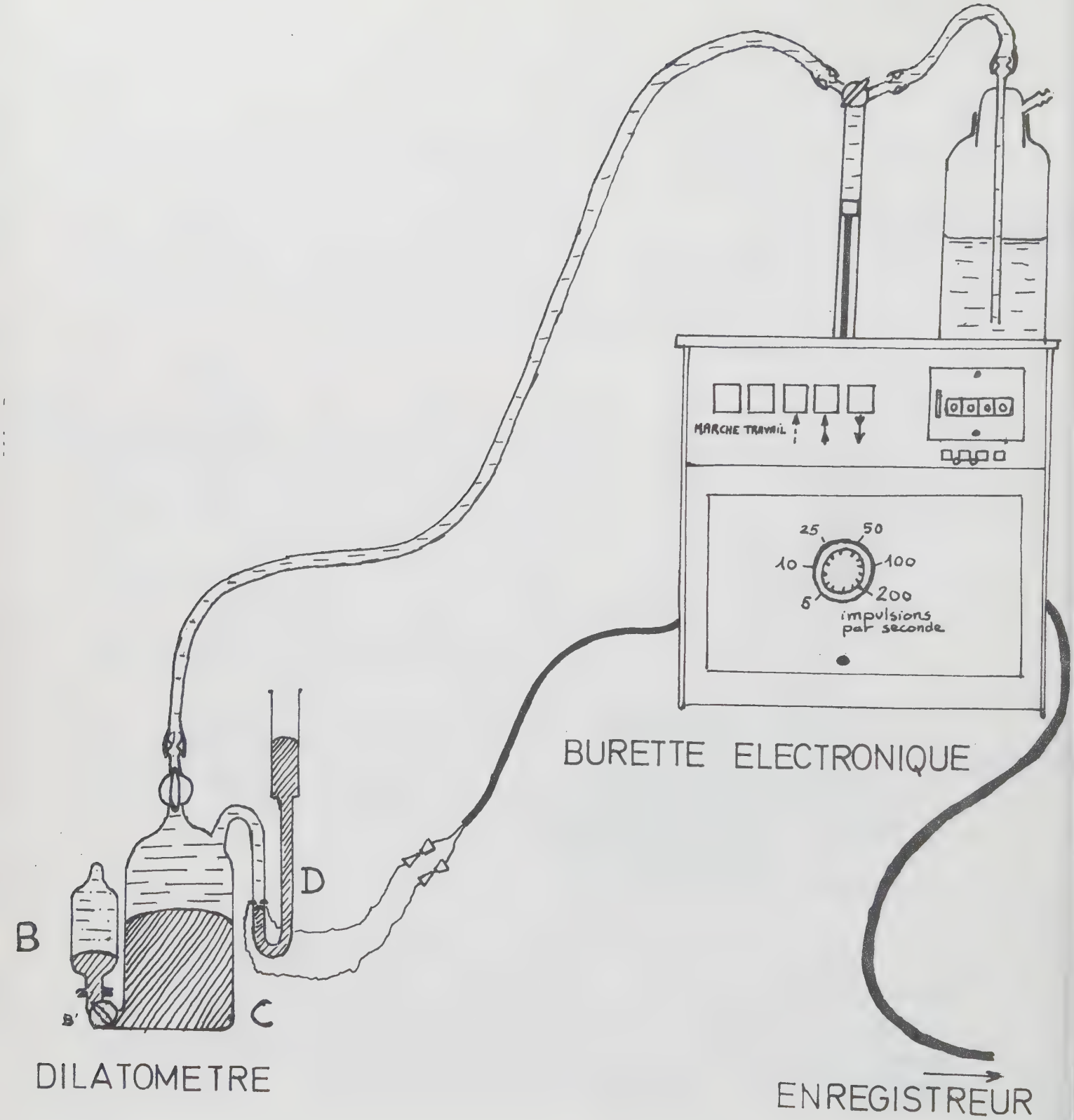


fig. 2 - ensemble de mesure

1°) Appareillage

a) Description

a-1) Dispositif de dégazage : l'ampoule A (fig. 1) contient le monomère à dégazer. Par deux tubulures, elle se trouve respectivement reliée à une ligne à vide secondaire et au réservoir B.

a-2) Dilatomètre : le dilatomètre (fig. 2) est constitué par un réservoir C d'environ 60 cm^3 contenant du mercure surmonté d'huile de silicone SISS. Il comprend 3 tubulures : une latérale et deux supérieures. La première est reliée au réservoir B contenant le monomère dégazé. Un raccord souple est fixé entre le dilatomètre et le piston de la burette électronique.

Le tube en U (partie D) contient du mercure (recouvert d'huile) dont le ménisque est au contact de deux électrodes de platine soudées dans le verre. Ces dernières sont reliées électriquement à la burette électronique, elle-même reliée à un enregistreur.

a-3) Burette électronique : on utilise une burette à piston à commande électronique SOLEA TACUSSEL type ELECTROBURAP. Cet appareil comprend un tube en verre contenant un piston dont l'entraînement est provoqué par un moteur du type "pas à pas" alimenté par des circuits bistables, eux-mêmes commandés par un générateur d'impulsions. Les impulsions sont mises en forme par un bloc d'alimentation. Le déplacement linéaire du piston est proportionnel au nombre d'impulsions de commande reçues. Un robinet en verre à trois voies est solidaire de la burette et d'un flacon de réservoir d'huile d'une capacité de 500 ml à rodage normalisé.

b) Fonctionnement

La diminution du volume réactionnel dans le réservoir B (fig. 2) provoque une élévation du niveau de mercure dans la branche du tube en U où sont fixées les électrodes, établissant un contact électrique entre ces dernières.

Le courant électrique est reçu par la burette et transmis à un compteur d'impulsions, lui-même relié à un enregistreur potentiométrique TEXAS INSTRUMENT. L'entraînement du piston permet le réajustement du niveau de mercure dans la branche latérale à sa position initiale.

2°) Mode opératoire

L'acrylate soigneusement purifié est introduit dans l'ampoule A (fig. 1) au moyen d'une seringue. Le robinet B' est alors fermé. L'ensemble A et B est mis sous vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure amorcée à la pression de 0,15 mm de mercure au moyen d'une pompe à palettes. Le vide ainsi réalisé est de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

On procède par cycles successifs de congélation - fusion au dégazage de l'acrylate jusqu'à disparition complète des bulles d'air. Le monomère est transvasé dans le réservoir B par rotation de l'ampoule A autour de l'axe A'A". On scelle le tube de verre en S". Le robinet B' est ensuite ouvert (fig. 2) ; c'est alors que s'effectue le remplissage complet du réservoir B.

L'ensemble est introduit dans la chambre d'irradiation où sera amorcée la polymérisation.

3°) Dispositif d'irradiation

a) Source de rayonnement

Pour irradier notre système, deux possibilités étaient à notre disposition : d'une part, des rayons X produits par un accélérateur d'électrons de 2 MeV de type VAN DE GRAAFF, d'autre part, des rayons γ d'énergie moyenne de 1,25 MeV, provenant de la désintégration radioactive du cobalt 60.

b) Absorption de l'énergie du rayonnement ionisant par la matière

Lors de son passage à travers la matière, le rayonnement cède au milieu une partie de son énergie au cours de collisions multiples. Dans le cas d'une onde électromagnétique dont l'énergie est comprise entre quelques eV et quelques MeV, on distingue les trois processus principaux suivants d'interaction entre la particule incidente et les atomes du milieu absorbant (4) :

1 - Effet photoélectrique caractérisé par l'absorption totale de l'énergie du photon incident et transformation en énergie d'extraction et énergie cinétique d'un électron éjecté.

2 - Diffusion Compton : absorption partielle de l'énergie incidente dont le résultat est un photon diffusé (de direction différente et d'énergie inférieure au précédent) et un électron éjecté.

3 - Formation de paires électroniques (positon , électron) qui n'a lieu que pour des énergies supérieures à 1,1 MeV.

La considération des sections efficaces, donc des probabilités d'interaction, montre que, pour des phénomènes radiochimiques mettant en jeu des atomes légers (ce qui est le cas des milieux organiques), la diffusion Compton est le processus prédominant dans le domaine d'énergie étudié. Les espèces hautement instables (ions, électrons, molécules excitées) créées au cours de l'effet primaire engendrent en cours de désactivation des espèces particulièrement réactives telles que les radicaux libres qui sont responsables de beaucoup de transformations chimiques.

c) Dosimétrie

c-1) Principe :

c-1-1) Dosimétrie chimique : la mesure de l'énergie reçue par le système au cours de l'irradiation, peut être déterminée par référence au dosimètre au sulfate ferreux de FRICKE (5).

On admet que le rendement radiochimique $G(Fe^{3+})$ qui a fait l'objet de nombreuses mesures dont la concordance n'est pas excellente, est généralement égal à 15,6, c'est-à-dire que 15,6 molécules de sulfate ferreux sont oxydées par 100 eV absorbés. La quantité d'ions ferriques Fe^{3+} formés est dosée à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A à la longueur d'onde de 3040 Å. La dose D (en eV/gramme) absorbée est calculée à partir de l'équation suivante :

$$D = \frac{N \cdot \Delta_{(D.O)} \cdot 100}{\varepsilon \cdot \rho \cdot 10^3 \cdot G_{(Fe^{3+})}}$$

avec N = $6{,}02.10^{23}$ nombre d'Avogadro

$\Delta_{(D.O.)}$ = différence de densité optique entre échantillons irradié et non irradié

ε = 2.197 $mole^{-1}$ dm^3 coefficient d'extinction molaire du Fe^{3+} pour une longueur parcourue de 1 cm, à 25°C

ANALYSEUR DE THERMOLUMINESCENCE

Modèle 2000 A

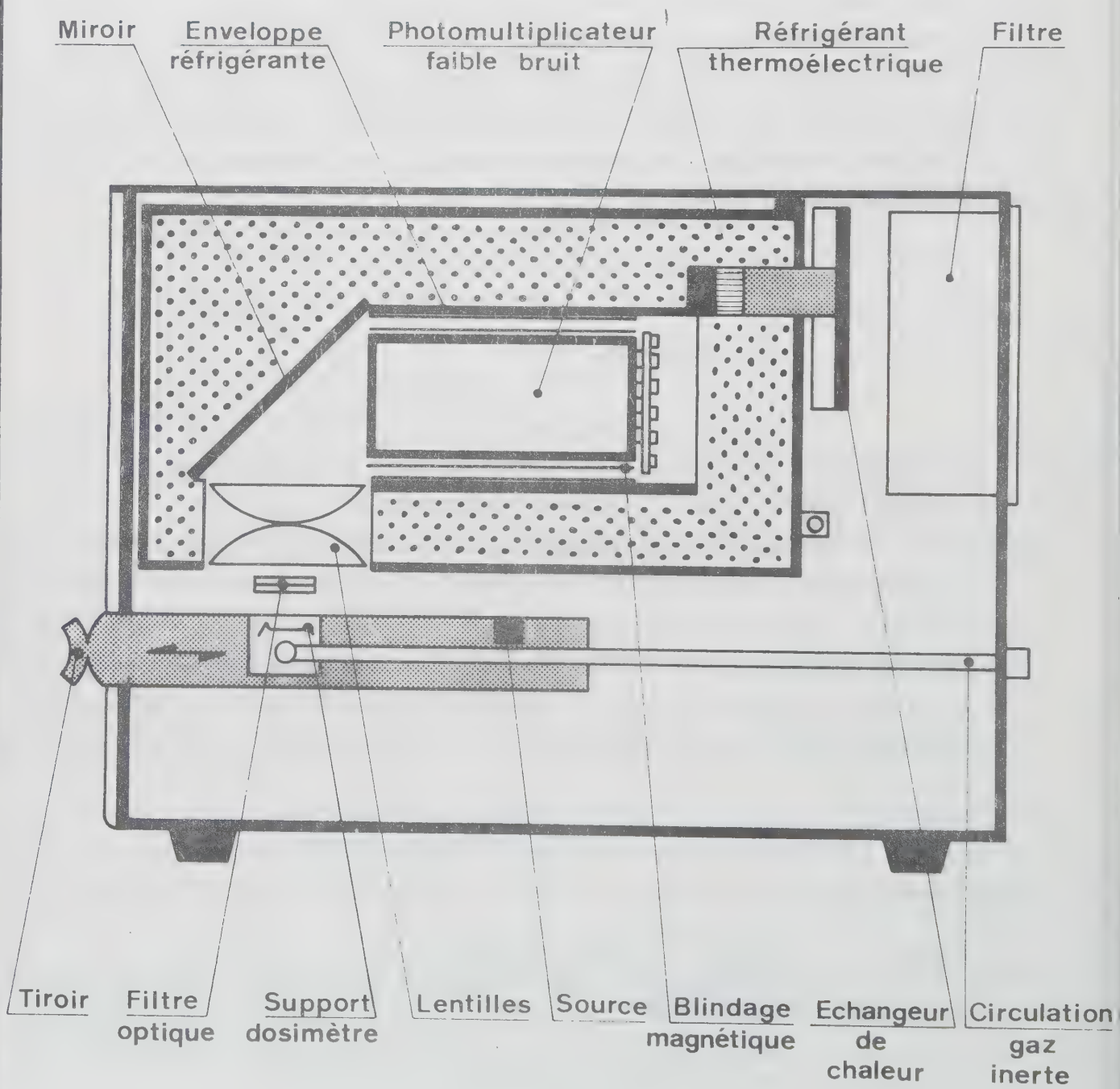


Fig. 3

ρ = 1,024 g cm^3 masse volumique d'une solution 10^{-3} M de sulfate ferreux dans H_2SO_4 (0,8 N).

La dose est exprimée généralement en rad, unité correspondant à l'absorption d'une énergie de 100 ergs par gramme de matière.

C-1-2) Dosimétrie par thermoluminescence (6) : la plupart de l'énergie rayonnante absorbée dans la matière se transforme en chaleur et une faible fraction va servir à rompre des liaisons chimiques. Dans certaines substances, une fraction extrêmement faible de cette énergie est emmagasinée dans des états métastables. Si le matériau est chauffé, le retour à des niveaux plus stables s'opère, et il y a production de photons d'énergie située dans le domaine spectral du visible. Ce phénomène s'appelle la thermoluminescence.

La mesure de l'intensité lumineuse permet de calculer la dose absorbée après étalonnage avec un dosimètre absolu. L'appareil utilisé est un analyseur de thermoluminescence (fig. 3). Il comprend une plaque chauffante thermostatée où est déposée la substance (du borate de lithium $Li_2 B_4 O_7$ contenant des traces de manganèse, dans notre cas) et un photomultiplicateur transformant l'énergie de la lumière émise en énergie électrique.

Une courbe d'étalonnage a été tracée pour un lot d'échantillons donnés et des mesures dosimétriques ont pu être effectuées.

Les deux techniques ont été utilisées et ont donné des résultats concordant à 2 % près.

c-2) Montage utilisé pour les irradiations à température contrôlée

Au cours des expériences, le dispositif isotherme suivant était réalisé. Un vase à double paroi était relié au circuit extérieur d'une enceinte SECASI à pompe de circulation, permettant des essais entre - 20°C et + 60°C.

Un joint liquide assurait le contact entre le vase et le réservoir à irradier. La précision obtenue était de ± 0,5°C.

c-3) Mode opératoire

Le système est soumis à une irradiation continue jusqu'à la fin de son évolution. L'enregistrement graphique donne la variation du volume réactionnel en fonction du temps.

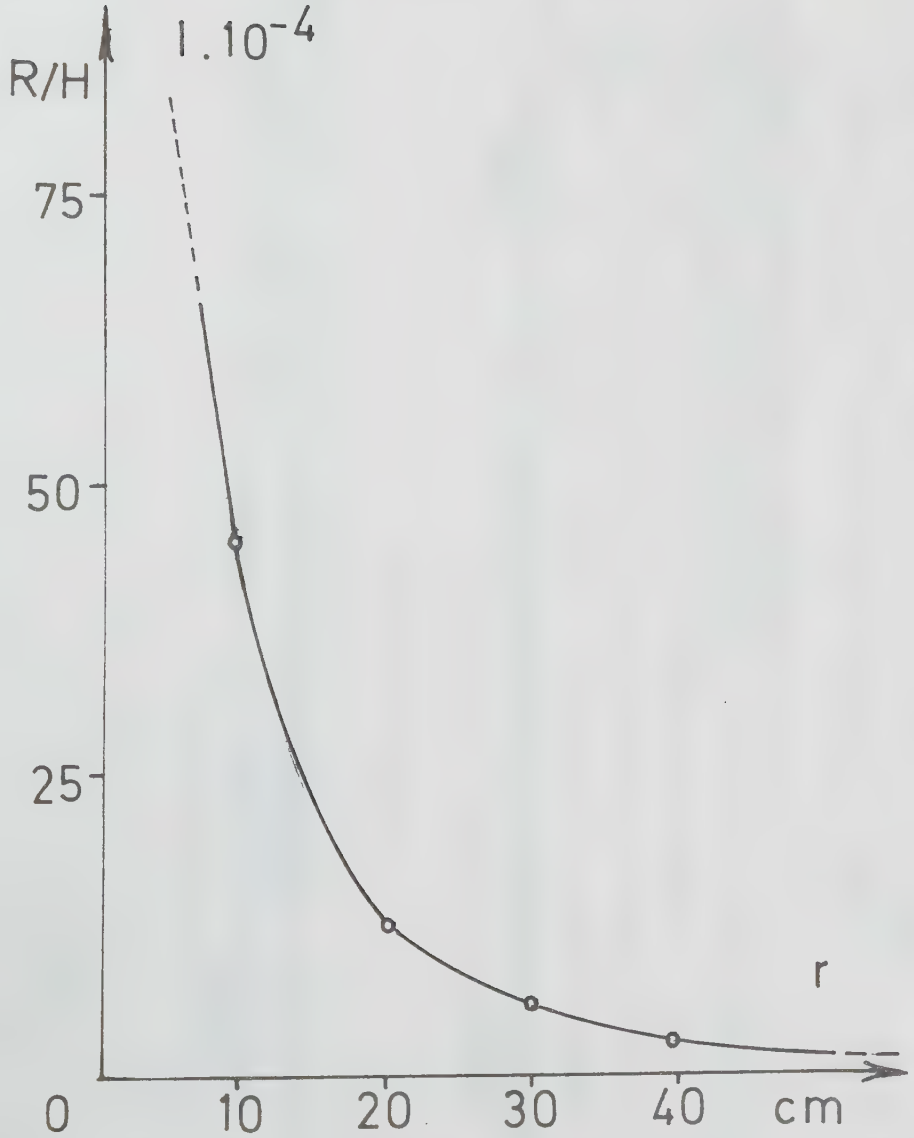


fig.4 – variation du débit de dose avec la distance à la cible.

(Van De Graaff)

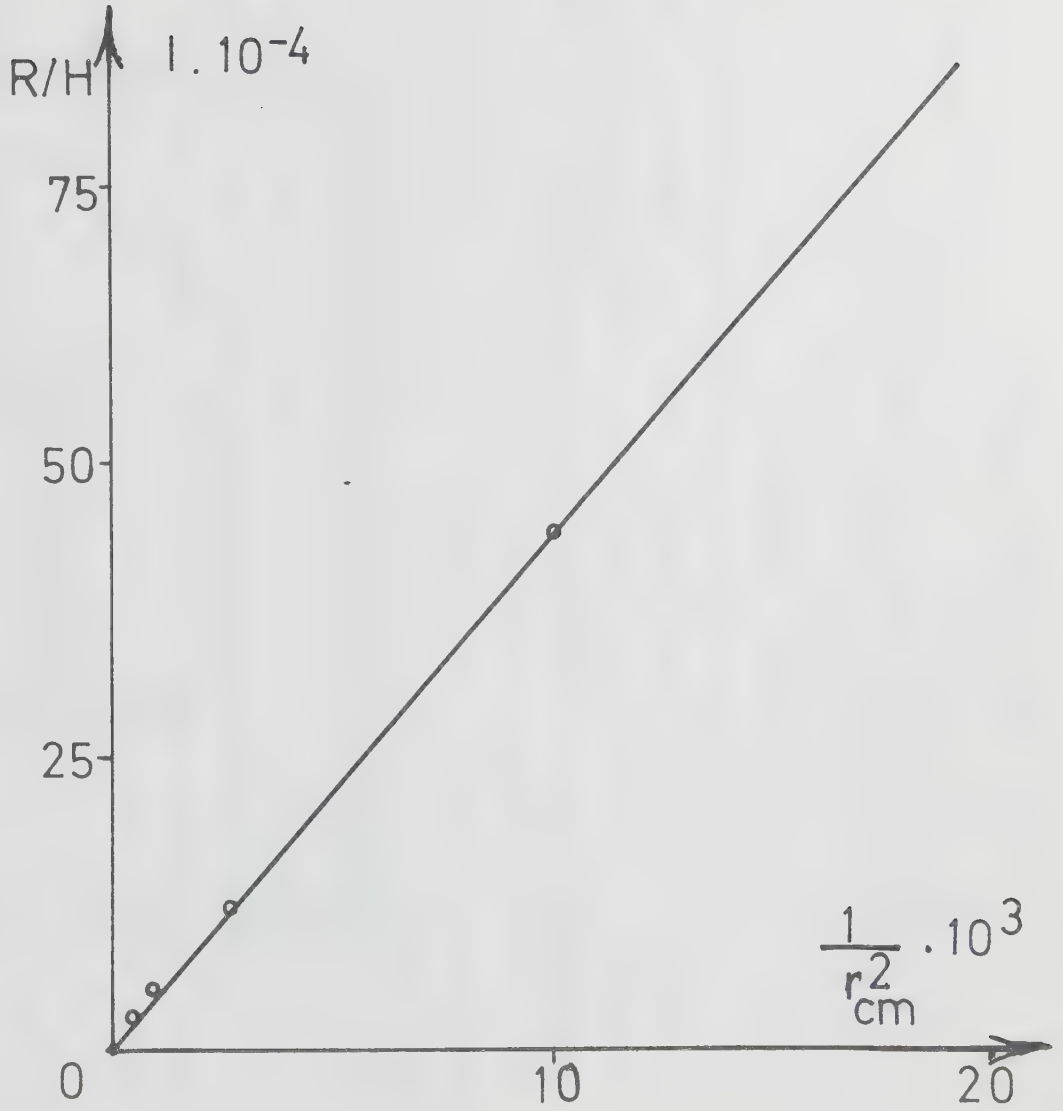


fig.5 – $I = f(\frac{1}{r^2})$

(Van De Graaff)

L'irradiation est stoppée quand on n'observe plus sur l'enregistreur aucune variation de volume.

c-4) Résultats

Nous avons pu établir la valeur des débits de dose correspondant à différentes distances r entre la cible de VAN DE GRAAFF et le système irradié (fig. 4). La variation suit une loi de type $1/r^2$ (fig. 5).

Pour un système soumis au rayonnement γ du cobalt 60, différents débits de dose sont obtenus en interposant un certain nombre de feuilles de plomb. Les valeurs étudiées sont comprises entre 11 000 et 176 000 rads par heure.

- Chapitre II -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - EVOLUTION DU SYSTEME

L'évolution d'un système peut être définie comme la modification progressive de sa position, de sa nature, et de sa composition en fonction du temps de la mécanique.

Cette évolution est conditionnée par des contraintes p_ℓ (température, débit de dose, ...) exercées sur le système. La variation brusque d'une ou plusieurs de ces contraintes provoque le passage du système d'un état initial vers un état final. Une fois l'évolution amorcée, les valeurs p_ℓ sont maintenues constantes.

Pour chaque variable de composition n_i, le degré d'évolution du système est défini par :

$$\left[\alpha_{n_i}\right]_{p_\ell} = \left[\frac{n_i(t) - n_i(0)}{n_{i(final)} - n_i(0)}\right]_{p_\ell}$$

Pour le calculer, on mesure une propriété P_j du système (volume, densité optique, ...) en fonction du temps.

Deux cas peuvent se présenter :

1°) P_j ne dépend pas de p_ℓ

$$\left[\alpha_{n_i}\right]_{p_\ell} = \left[\frac{P_j(t) - P_j(0)}{P_{j(final)} - P_j(0)}\right]_{p_\ell} = \left[\alpha_{P_j}\right]_{p_\ell}$$

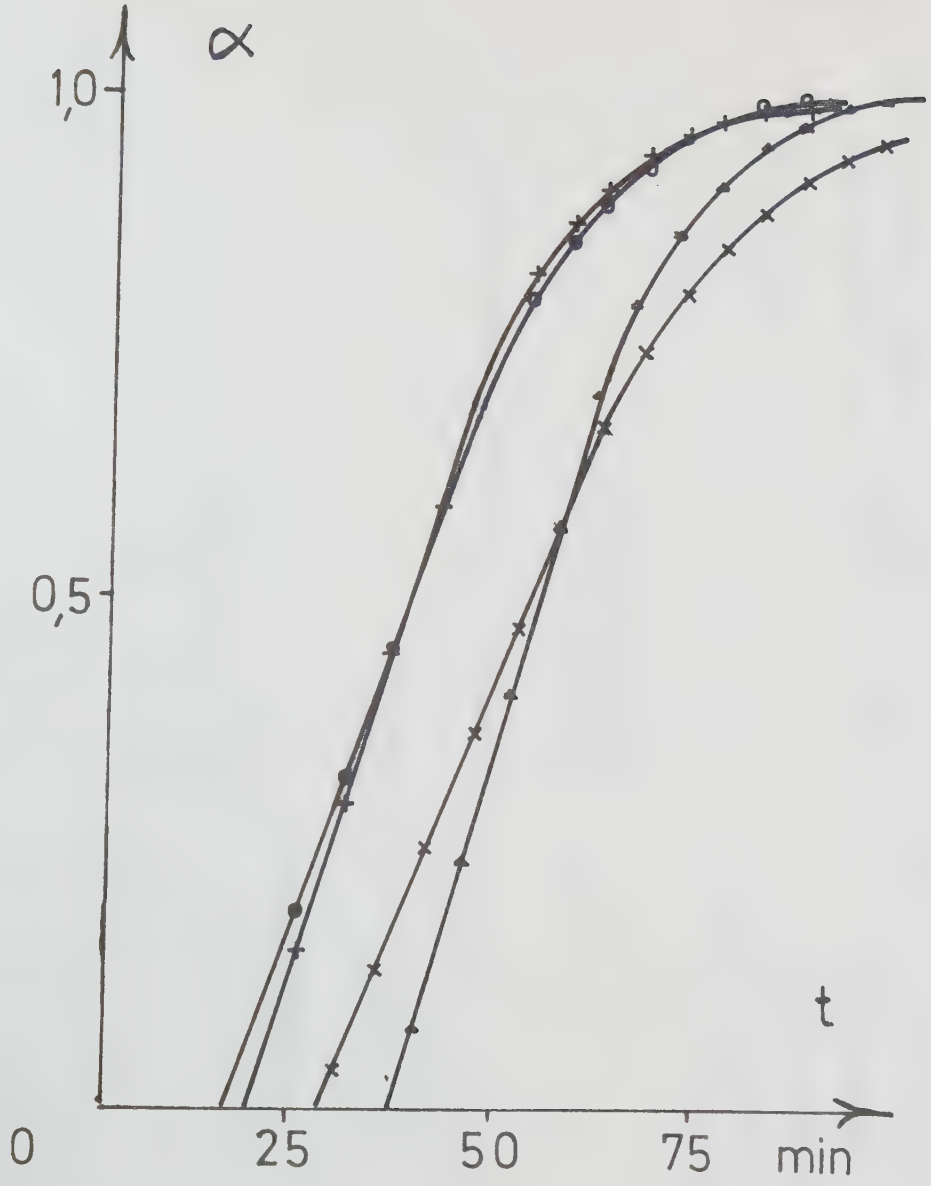


fig. 6 - influence du stabilisant (EMHQ) sur la reproductibilité.

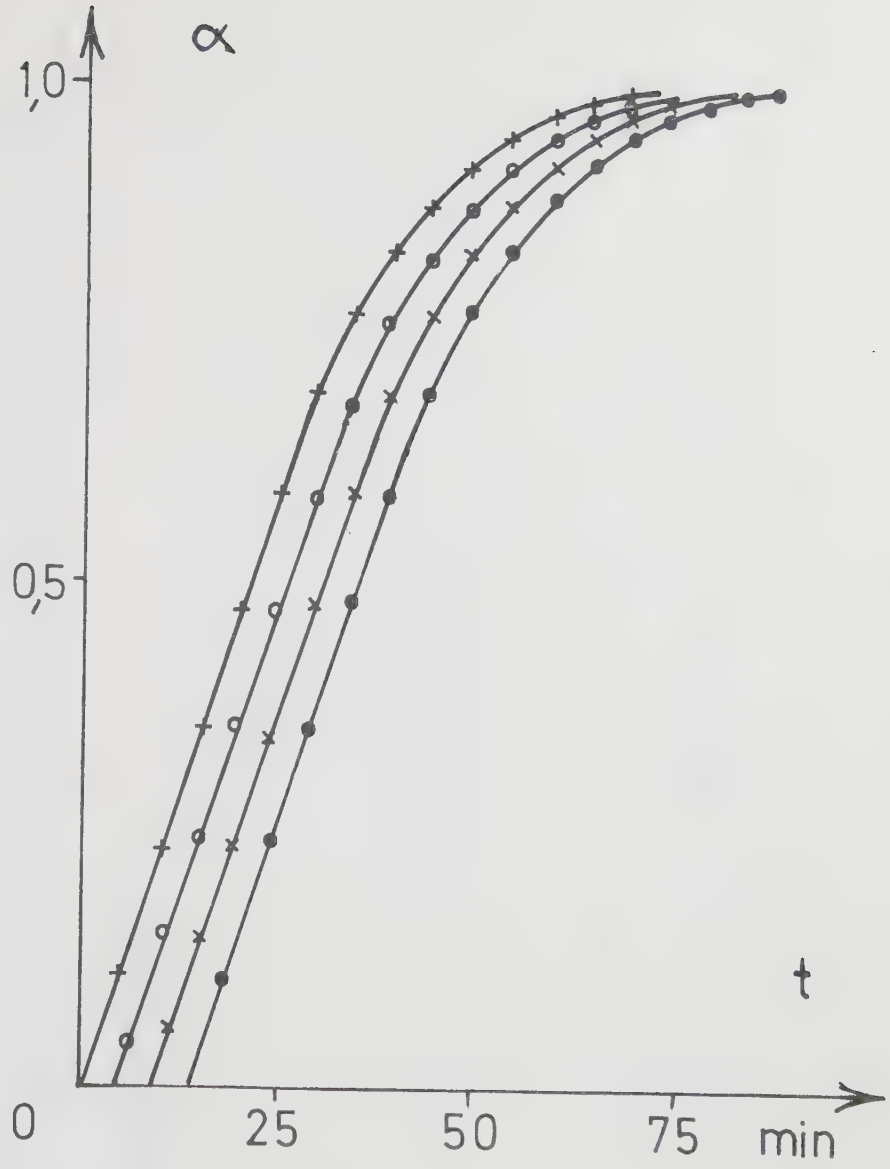


fig. 7 - influence de l oxygène sur la reproductibilité.

2°) P_j dépend de p_ℓ. Le degré d'évolution est défini par rapport à des conditions standards.

$$\left[\alpha_{P^\circ_j}\right]_{p^\circ_\ell} = \left[\frac{P^\circ_j(t) - P^\circ_j(0)}{P^\circ_{j(final)} - P^\circ_j(0)}\right]_{p^\circ_\ell}$$

P°_j et p°_ℓ sont les valeurs de P_j et p_ℓ dans l'état standard. On représente en fonction du temps l'évolution du système par la variation de $\left[\alpha_{P^\circ_j}\right]_{p^\circ_\ell}$.

Dans cette étude, le volume est choisi comme propriété P_j. Cette propriété varie avec la contrainte température. Si l'on admet une loi de variation du volume V avec la température T, de la forme $V = V_o\ (1 + \beta T)$, β étant indépendant du degré d'évolution α, l'égalité suivante peut être écrite :

$$\left[\alpha_{P_j}\right]_{p_\ell} = \left[\alpha_{P^\circ_j}\right]_{p^\circ_\ell}$$

La variation relative de volume réactionnel peut alors être prise comme degré d'évolution du système : les courbes expérimentales représenteront l'évolution de cette valeur en fonction du temps.

II - ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE

Les acrylates de butyle et d'heptyle constituent chacun un système physique simple bien défini dont nous avons suivi l'évolution au cours du temps.

Cette évolution irréversible correspond à une variation de structure bien déterminée commandée par plusieurs paramètres. Nous devons en obtenir une représentation graphique reproductible. S'il n'en est pas ainsi, on peut affirmer qu'un ou plusieurs de ces paramètres n'ont pas été contrôlés.

Partant de ces observations, nous avons essayé d'obtenir des courbes de cinétique dont l'irréproductibilité devait être réduite au minimum permis par la manipulation même.

1°) Influence de l'effet photochimique

Une première série d'observationsa mis en évidence que dans certains cas, le système commençait à évoluer avant même d'être soumis à l'irradiation. Pour résoudre cette difficulté, nous avons procédé à une nouvelle expérience : quatre ampoules scellées d'acrylate dégazé étaient placées, les deux premières à l'obscurité, les deux autres à la lumière du jour. Au bout de 24 heures, seuls les échantillons éclairés possédaient une forte viscosité, indice formel d'un début de polymérisation. Au bout d'un mois, l'aspect des deux autres échantillons n'avait pas changé. Il se produit donc une polymérisation photochimique, déjà observée pour l'acrylate de butyle et d'autres acrylates (7).

Les précautions nécessaires contre tout actinisme étant prises, ce phénomène n'était plus observé. Une source d'irréproductibilité a pu ainsi être réduite.

2°) Influence de la pureté du produit

Les expériences suivantes nous ont permis d'obtenir des courbes $\alpha = f(t)$. Il demeurait cependant des temps d'induction aléatoires et une allure générale des courbes non reproductibles (fig. 6).

Le produit commercial contenait 50 ppm d'un stabilisant, l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ) de formule chimique :

Après élimination de ce composé par une distillation soignée, les courbes possédaient encore des temps d'induction aléatoires, mais leur superposition était rendue possible par translation, en faisant coïncider les débuts de réaction.

3°) Influence de l'oxygène

L'oxygène,inhibiteur de polymérisation, pouvait être à l'origine des temps d'induction qui subsistaient. Un dégazage plus poussé a réduit la concentration en oxygène de la valeur C_1 à des valeurs inférieures. Les courbes

correspondantes (fig. 7) sont superposables par translation. L'élimination complète de l'oxygène a nécessité la mise au point d'un dispositif à dégazage sous vide secondaire. L'évolution du système a pu être ainsi observée sans aucune inhibition appréciable. Ces résultats sont comparables à ceux portant sur le mélange acrylate de méthyle-latex de Voltaleff 5500 BP (8).

Une bonne reproductibilité est ainsi obtenue. La précision est la suivante :

$$\Delta\alpha = 0{,}01$$

$$\Delta t = 0{,}1 \text{ minute}$$

III - RESULTATS

Les deux principaux paramètres conditionnant l'évolution du système sont la température et le débit de dose en cours d'irradiation. Nous allons montrer leur influence sur les courbes $\alpha = f(t)$.

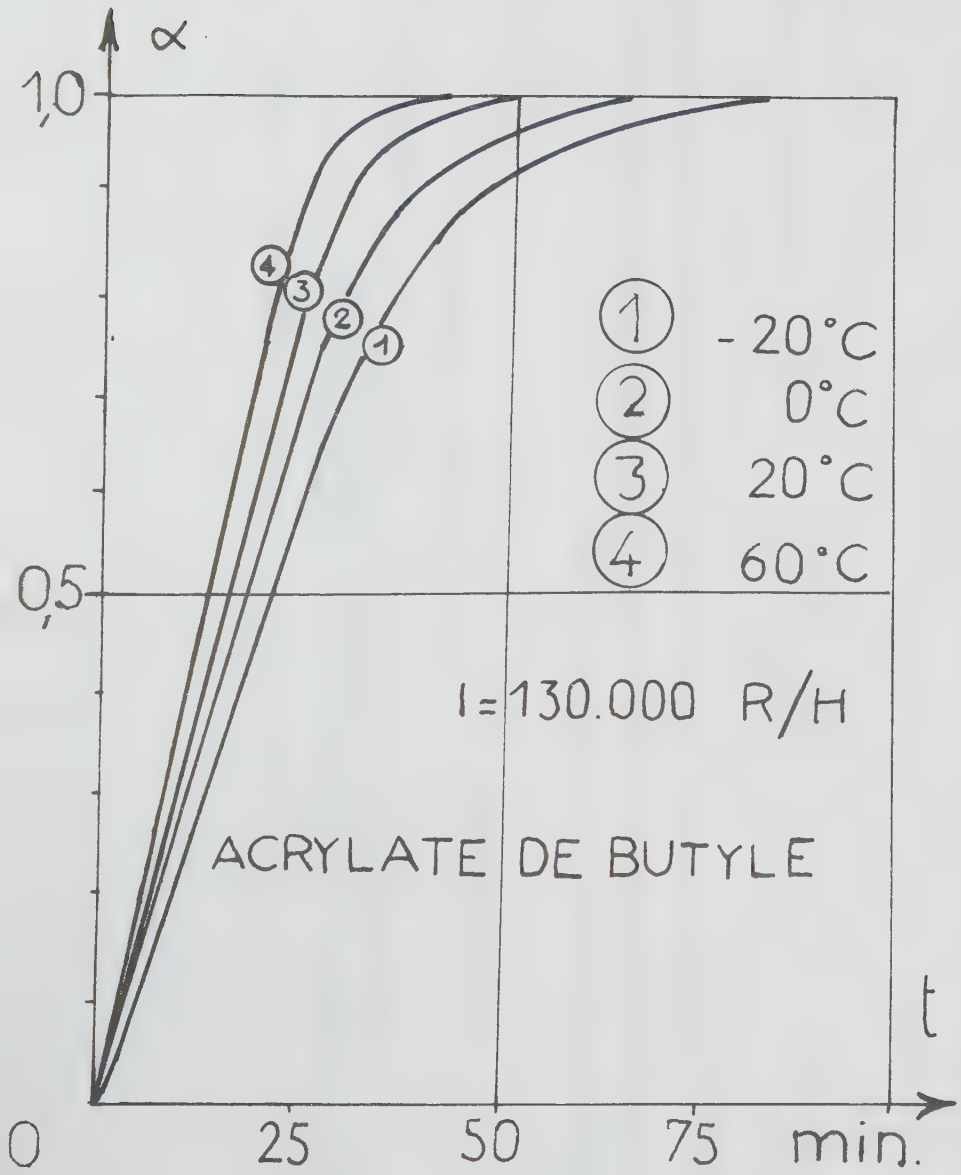
1°) Influence de la température

Au cours de la réaction de polymérisation, plusieurs processus ayant des chaleurs de réaction différentes (amorçage, propagation des chaînes, ...) se développent simultanément. Il s'ensuit des différences locales de température. On admet que ces échauffements sont négligeables et que le système est en équilibre thermique pendant toute son évolution. Des expériences ont été ainsi conduites à - 20, 0, + 20 et + 60°C. On observe (fig. 8) qu'une élévation de température entraîne une augmentation de la vitesse réactionnelle.

Pour des raisons d'ordre pratique, ces expériences ont été conduites à deux débits de dose distincts (130 000 et 44 000 rads par heure, respectivement pour les acrylates de butyle et d'heptyle).

2°) Influence du débit de dose

Le système étudié a été soumis à différents débits de dose. Les conditions d'irradiations sont résumées dans le tableau suivant.



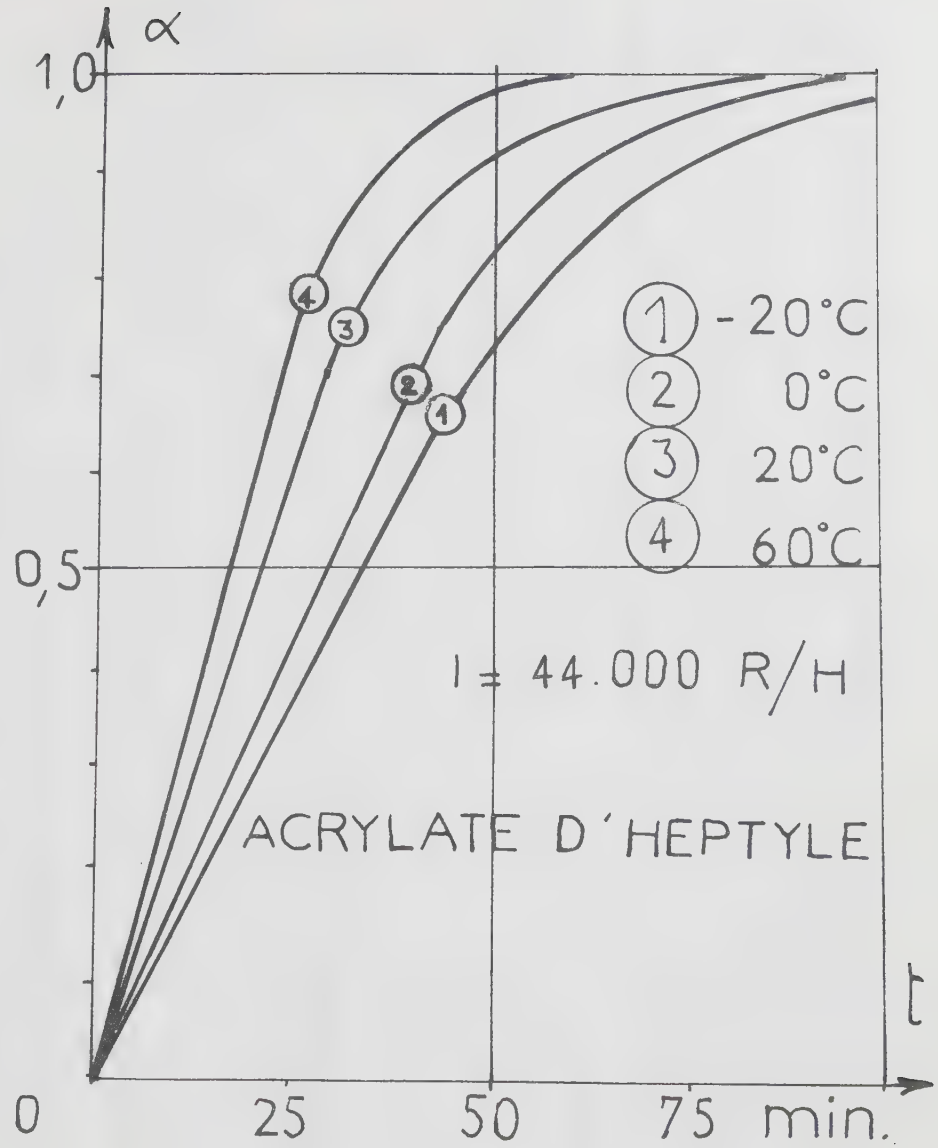
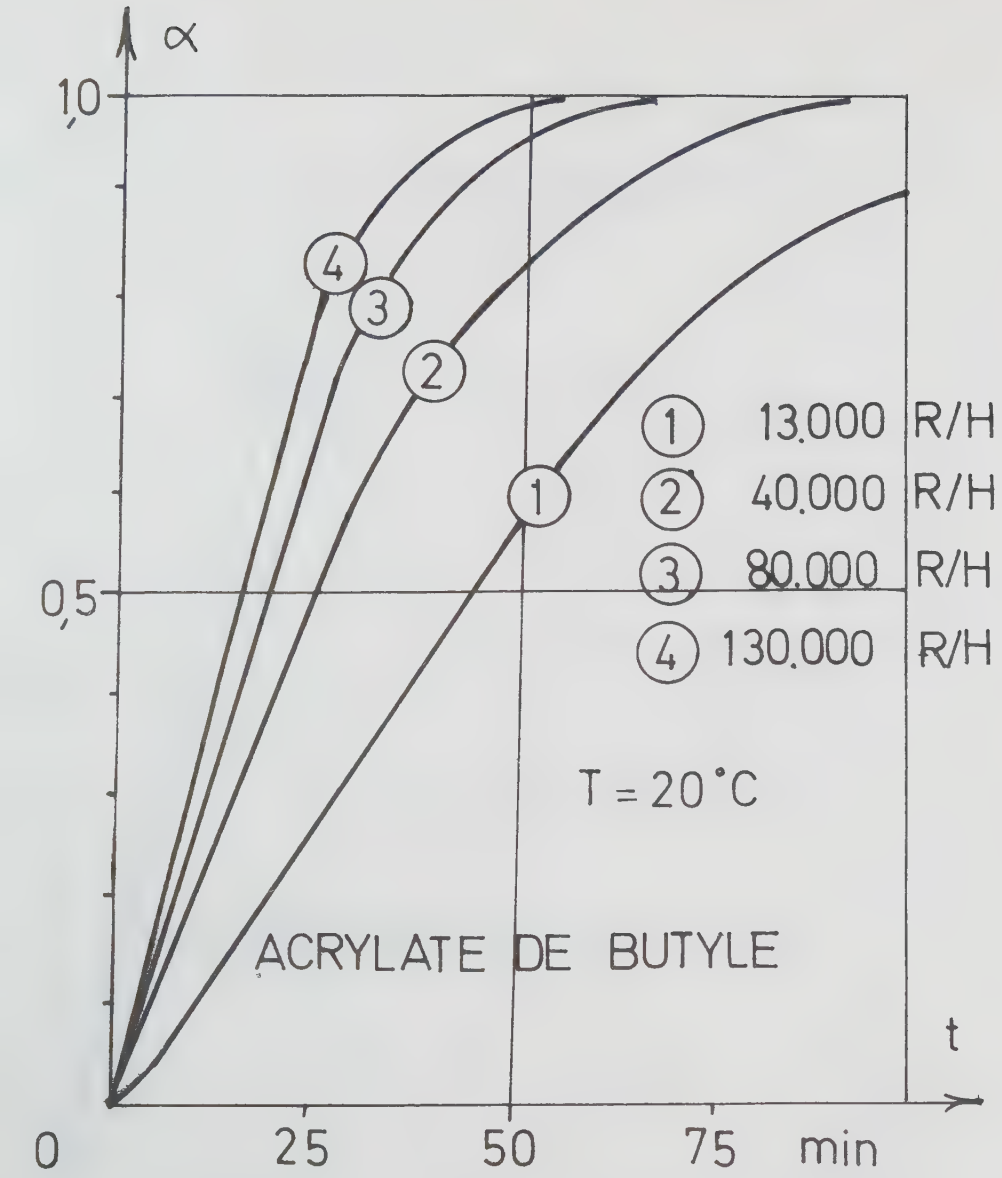


fig.8 - courbes $\alpha = f(t)$ à différentes températures

Source	ACRYLATE DE BUTYLE	ACRYLATE D'HEPTYLE
	Cobalt 60 (γ)	Accélérateur Van De Graaff (X)
Débit de dose		
I_1	13.000 rads/heure	11.000 rads/heure
I_2	40.000	22.000
I_3	80.000	44.000
I_4	130.000	176.000

- TABLEAU II -

On observe une augmentation de la vitesse réactionnelle avec le débit de dose (fig. 9).



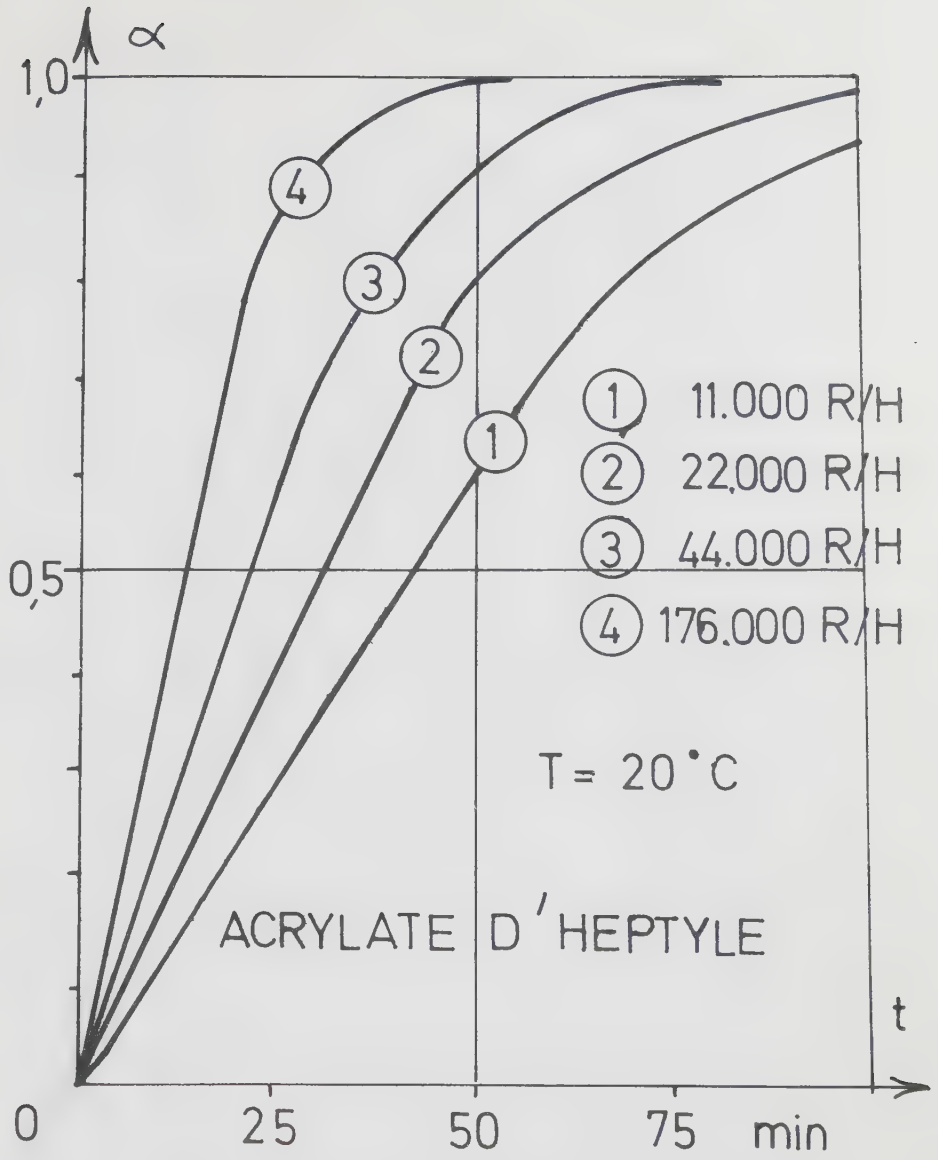


fig. 9 - courbes $\alpha = f(t)$ à différents débits de dose.

- Chapitre III -

INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE DES RESULTATS

I - ENONCE DE LA REGLE DE A. PACAULT (8)

Le degré d'évolution d'un système s'énonce de la façon suivante :

$$\left[\alpha_{P^\circ_j(t)}\right]_{p^\circ_\ell} = \left[\frac{P^\circ_j(t) - P^\circ_j(0)}{P^\circ_j(\text{final}) - P^\circ_j(0)}\right]_{p^\circ_\ell}$$

où : p°_ℓ est une valeur fixe de la contrainte p_ℓ imposée au système, variable indépendante intensive

$P^\circ_j(t)$ est la valeur dans l'état standard de la propriété choisie P_j à l'instant t

1°) Axiomatique

On pose comme axiome qu'un système fermé, repéré dans le référentiel de l'observateur, évolue suivant une loi de la forme :

$$\left[\alpha_{P^\circ_j}\right]_{p^\circ_\ell} = \Phi_{P^\circ_j}(kt^*) = \Phi_{P^\circ_j}\left(\frac{t^*}{\tau}\right) \qquad \text{(équation 1)}$$

à condition d'exprimer cette évolution en fonction du temps propre du système

. $k = \frac{1}{\tau}$ est une fonction des différentes valeurs possibles des p_ℓ qui peut se mettre sous la forme du produit de fonctions k_{p_ℓ} d'une seule variable p_ℓ soit

$$k = \prod_{\ell} k_{p_\ell} = \prod_{\ell} f_{(p_\ell)} \qquad \text{(équation 2)}$$

2°) Conséquences de l'axiomatique

De l'équation (1), il résulte que les courbes expérimentales d'évolution :

$$\left[\alpha_{P^\circ_j}(t^*)\right]_{p^\circ_\ell} = \left[\psi_{P^\circ_j}(t^*)\right]_{p_\ell}$$

obtenues pour différentes valeurs de p_ℓ, sont des courbes mathématiquement affines par rapport au temps propre du système t^*, ou encore qu'elles sont parallèles, lorsque t^* porté en abscisses, est remplacé par son logarithme. Deux courbes parallèles (I) et (II) :

$$\left[\psi_{P^\circ_j}(\log t^*)\right]^{I}_{p_\ell} \quad \text{et} \quad \left[\psi_{P^\circ_j}(\log t^*)\right]^{II}_{p_\ell}$$

sont superposables par une translation égale à :

$$\log \frac{t^{*I}}{t^{*II}} = \log \frac{k_{p_\ell}{}^{I}}{k_{p_\ell}{}^{II}}$$

t^*_I et t^*_{II} sont les temps correspondant à l'intersection d'une horizontale avec les courbes d'évolution (I) et (II).

Si l'une des courbes expérimentales $\left[\psi_{P^\circ_j}(\log t^*)\right]_{p^\circ_\ell}$ est prise comme courbe standard d'évolution, toutes les courbes se superposent à celle-ci par des translations égales à :

$$\log k = \log \prod_{\ell} \frac{k_{p_\ell}}{k_{p^\circ_\ell}}$$

II - APPLICATION AUX SYSTEMES ETUDIES

1°) Définition des variables

Dans le cas des systèmes étudiés, la propriété P_j est le volume V ; les contraintes conditionnant l'évolution sont la température T, le débit de dose I.

L'équation (1) s'écrit alors :

$$\left[\alpha_{V^\circ}\right]_{T_o,I_o} = \left[\frac{V^\circ(t) - V^\circ(0)}{V^\circ(\text{final}) - V^\circ(0)}\right]_{T_o,I_o}$$

l'évolution étant décrite par :

$$\left[\alpha_{V^\circ}\right]_{T_o,I_o} = \Phi_{V^\circ}\,(kt^*) = \Phi_{V^\circ}\,(k_T\, k_I \ldots t^*)$$

obtenue à partir des courbes :

$$\left[\alpha_{V^\circ}\right]_{T_o,I_o} = \left[\varphi_{V^\circ}\,(\log t^*)\right]_{T,I}$$

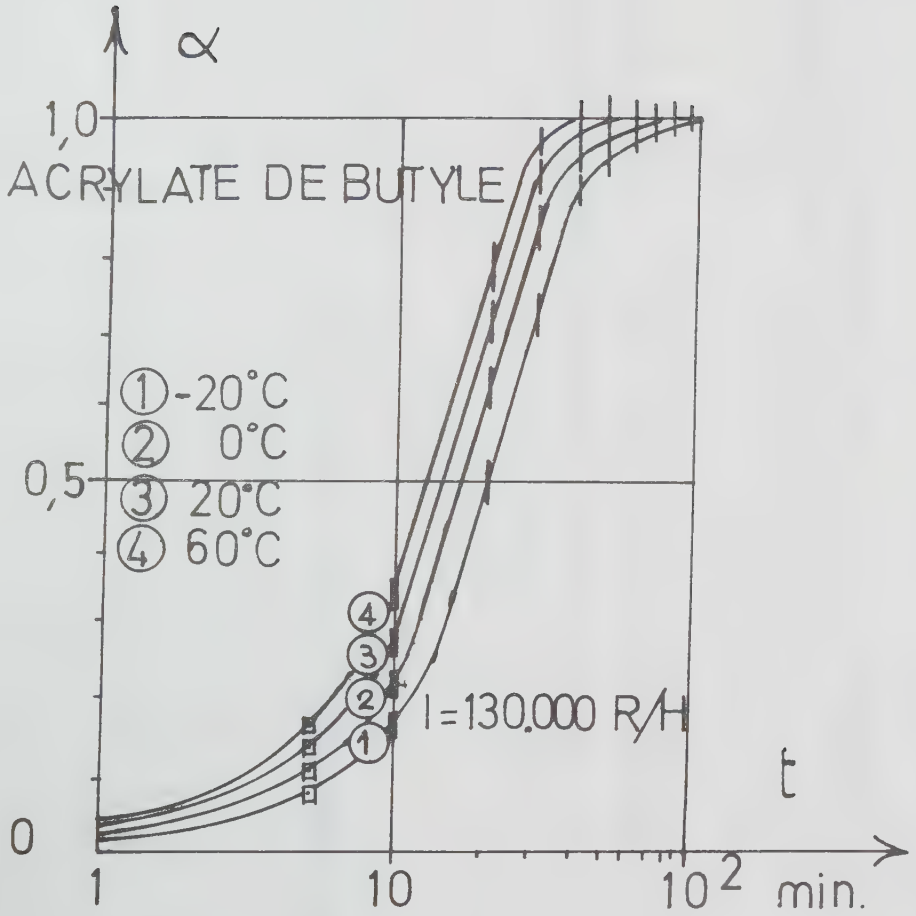
Par exemple, deux courbes (I) et (II) obtenues pour deux températures T^I et T^{II}, seront superposables par une translation égale à $\log \frac{k_T I}{k_T II}$, les autres variables étant maintenues constantes.

2°) Application à la variable température

La figure 10 représente le réseau d'isothermes $\alpha = f(\log t)$ à partir duquel on déduit la courbe unique :

$$\alpha = \Phi\,(kt)$$

par les translations de $\log k_T$ suivantes :



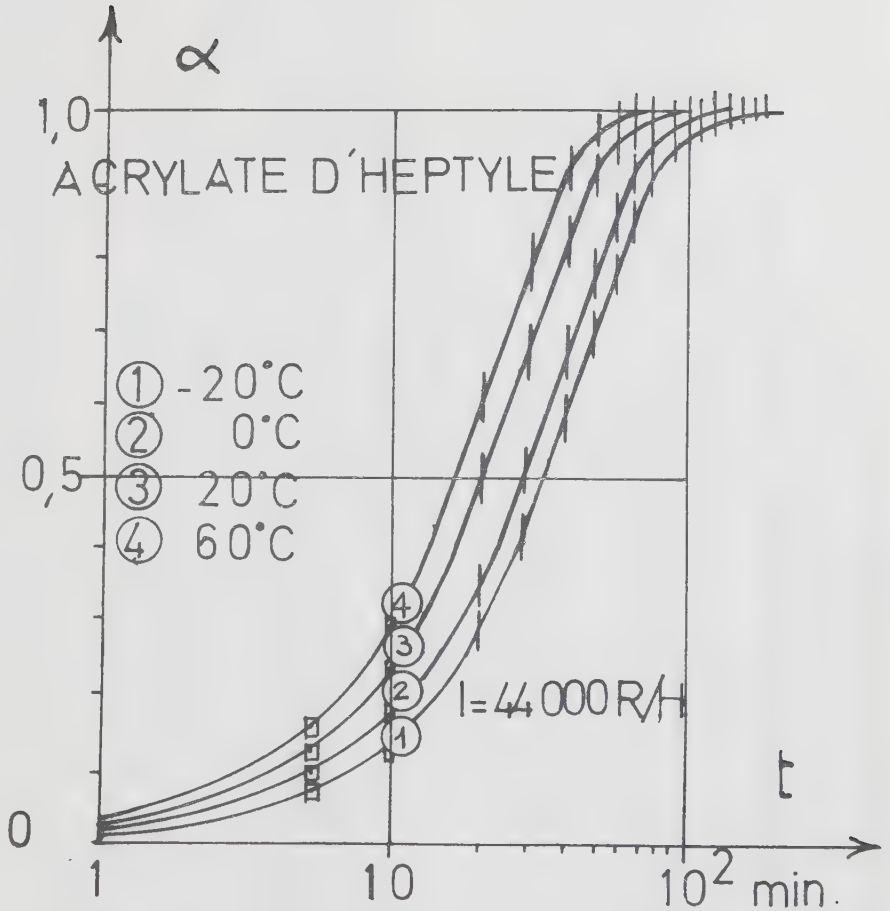


fig 10 – courbes $\alpha = f(\log t)$ à différentes températures .

TEMPERATURE	ACRYLATE DE BUTYLE $\log k_T$	ACRYLATE D'HEPTYLE $\log k_T$
-20° C	0 par hypothèse	- 0,19
0° C	+ 0,08	- 0,12
+ 20° C	+ 0,15	0 par hypothèse
+ 60° C	+ 0,18	+ 0,10

- TABLEAU III -

3°) Application à la variable débit de dose

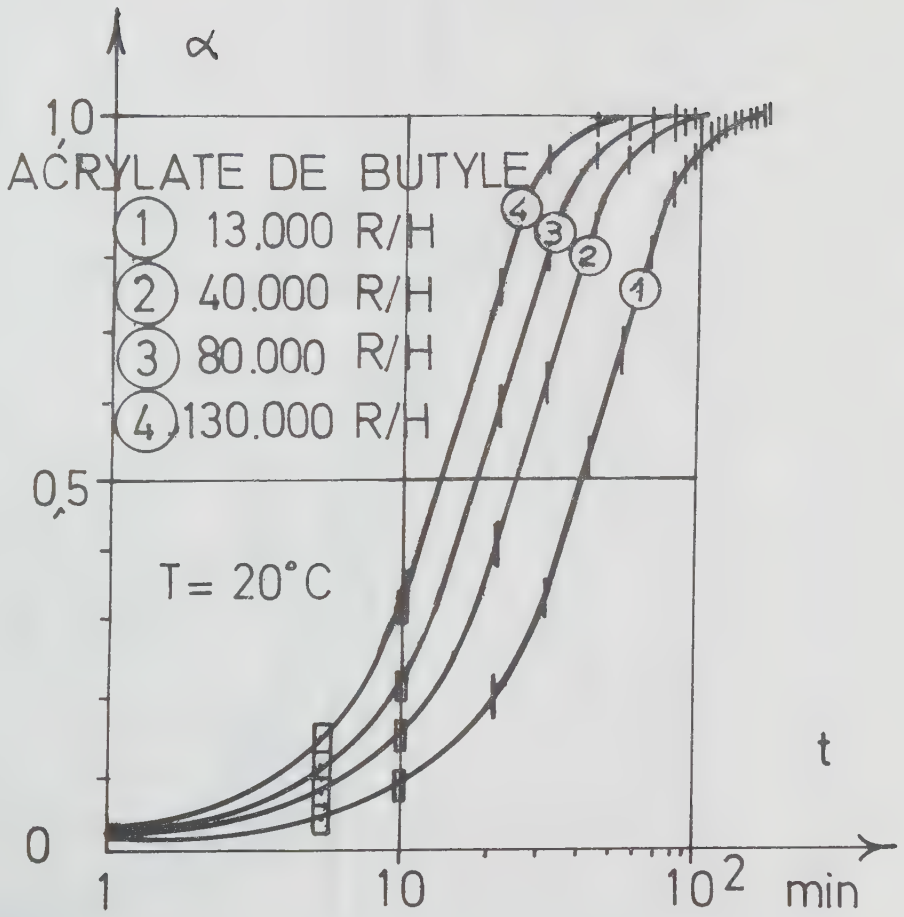
Pour différents débits de dose, on obtient (fig. 11) un réseau de courbes $\alpha = f(\log t)$ à partir duquel se déduit la courbe unique :

$$\alpha = \Phi (kt)$$

par les translations de $\log k_I$ du tableau suivant :

ACRYLATE DE BUTYLE		ACRYLATE D'HEPTYLE	
Débit de dose (rad/heure)	$\log k_I$	Débit de dose (rad/heure)	$\log k_I$
13 000	- 0,46	11 000	- 0,29
40 000	- 0,22	22 000	- 0,15
80 000	- 0,09	44 000	0 par hypothèse
130 000	0 par hypothèse	176 000	+ 0,25

- TABLEAU IV -



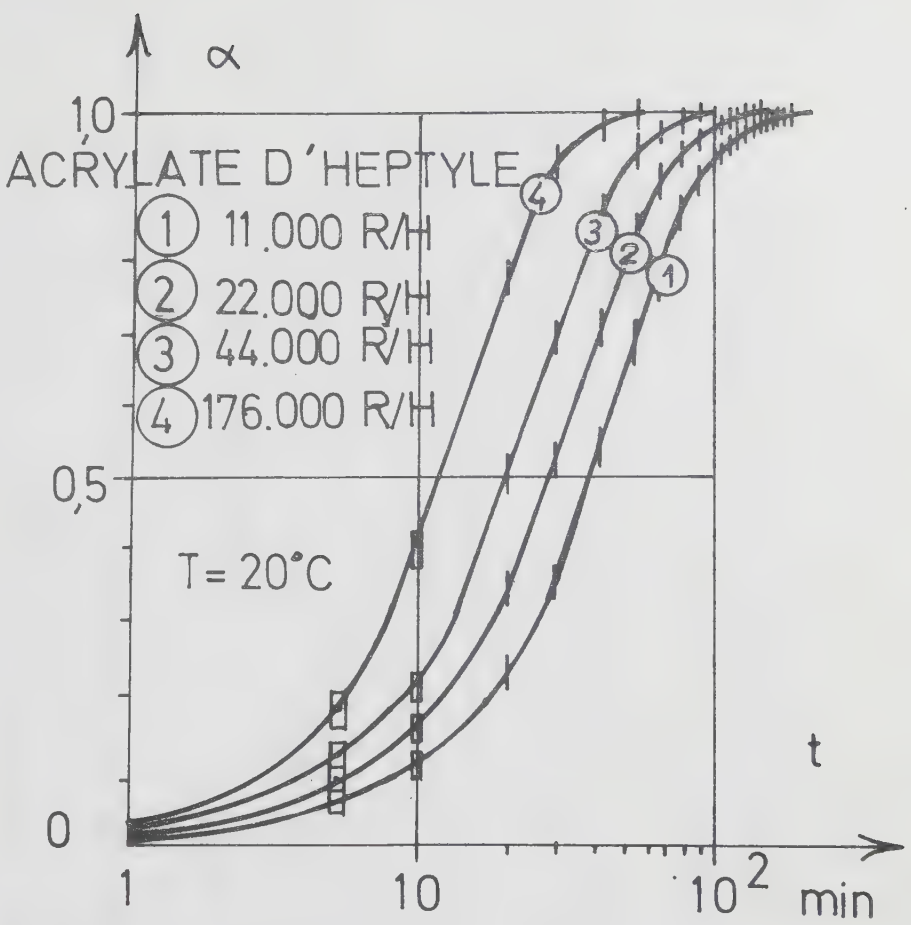


fig.11 – courbes $\alpha = f(\log t)$ à différents débits de dose .

III - LOIS PHENOMENOLOGIQUES

1°) Détermination des valeurs de k

D'un point de vue phénoménologique, il est nécessaire de distinguer deux sortes de systèmes : les systèmes héréditaires et les systèmes amphidromes (9).

Un système est "héréditaire" si chaque état par lequel il est passé influe sur l'état présent. Un exemple de système héréditaire à temps propre (noté t^*) linéaire est la transition allotropique du bromure d'ammonium (10). Dans ce cas, l'évolution est de la forme :

$$\alpha = \Phi\ (k\ (t + t_o)) = \Phi\ (kt^*)$$

où t_o est un paramètre caractéristique de l'évolution.

Si $t_o = 0$, le système est dit "amphidrome", et l'on a :

$$\alpha = \Phi\ (kt) = \Phi\ (kt^*)$$

Le temps propre du système est alors celui de la mécanique. Si sur deux courbes $\alpha = f(t)$ dont une prise comme référence, on prend les couples (t, t') reliés entre eux par la relation $\alpha(t) = \alpha(t')$ et qu'on trace le graphe $t = f(t')$, le système est amphidrome si la courbe représentative est une droite passant par l'origine.

C'est le résultat qu'on obtient pour les acrylates de butyle et d'heptyle. Un exemple est donné figure 12. La pente de la droite permet de calculer k. Les mesures par cette méthode (méthode II) ont été effectuées et comparées à celles obtenues à partir des translations des courbes $\alpha = f(\log t)$ (méthode I).

Le tableau suivant résume ces résultats.

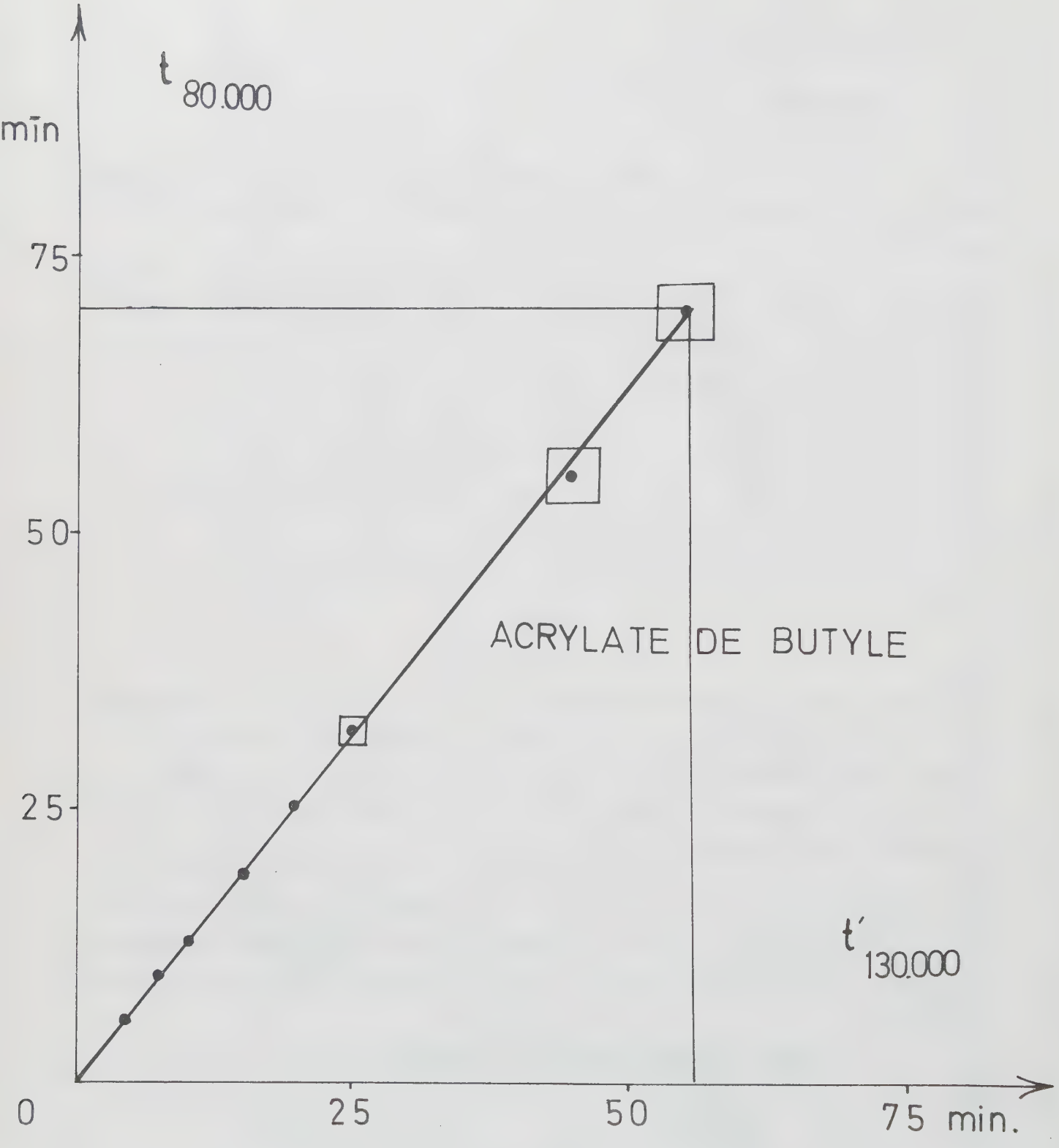


fig.12 - courbe $t = f(t')$
pour I = 80.000 et 130.000 rad par heure.

ACRYLATE DE BUTYLE					
I rad par heure	log k_I méthode I	log k_I méthode II	T degré Celsius	log k_T méthode I	log k_T méthode II
13 000	- 0,46	- 0,48	- 20	0	0
40 000	- 0,22	- 0,23	0	+ 0,08	+ 0,07
80 000	- 0,09	- 0,10	+ 20	+ 0,15	+ 0,15
130 000	0	0	+ 60	+ 0,18	+ 0,18
ACRYLATE D'HEPTYLE					
I rad par heure	log k_I méthode I	log k_I méthode II	T degré Celsius	log k_T méthode I	log k_T méthode II
11 000	- 0,29	- 0,29	- 20	- 0,19	- 0,19
22 000	- 0,15	- 0,13	0	- 0,12	- 0,13
44 000	0	0	+ 20	0	0
176 000	+ 0,25	+ 0,22	+ 60	+ 0,10	+ 0,10

- TABLEAU V -

2°) Lois relatives à la température

En cinétique chimique, il est courant d'utiliser la loi d'ARRHENIUS $k_T \sim e^{-E/RT}$. On suppose ainsi que la vitesse de la réaction est nulle pour $T = 0°$ K.

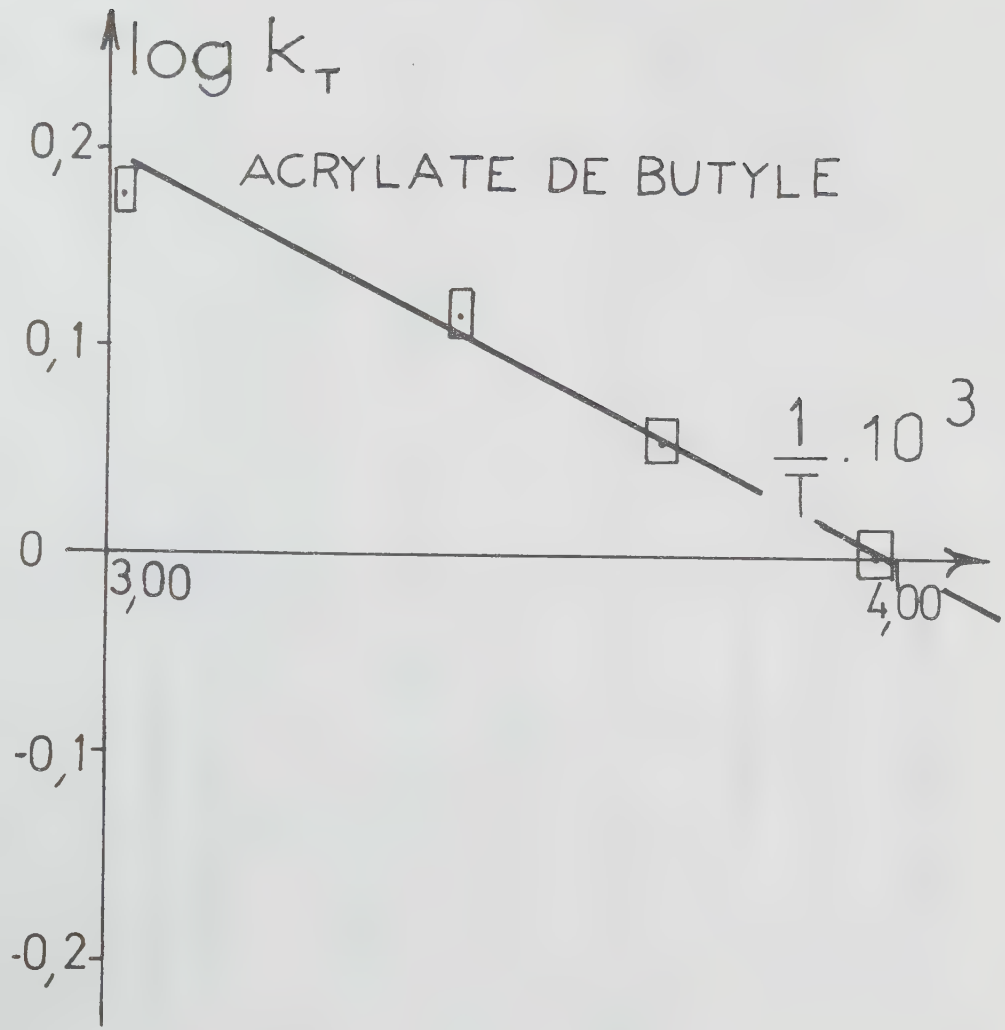
Les courbes Log $k_T = f(1/T)$ permettent de calculer l'énergie d'activation E de la réaction. Examinons les deux cas suivants :

a) Acrylate de butyle

A la précision des mesures près, la courbe obtenue est une droite (fig. 13) d'équation :

$$\text{Log} \frac{k_T}{k_{293}} = - 460 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{253}\right)$$

dans laquelle les températures sont exprimées en degrés Kelvin.



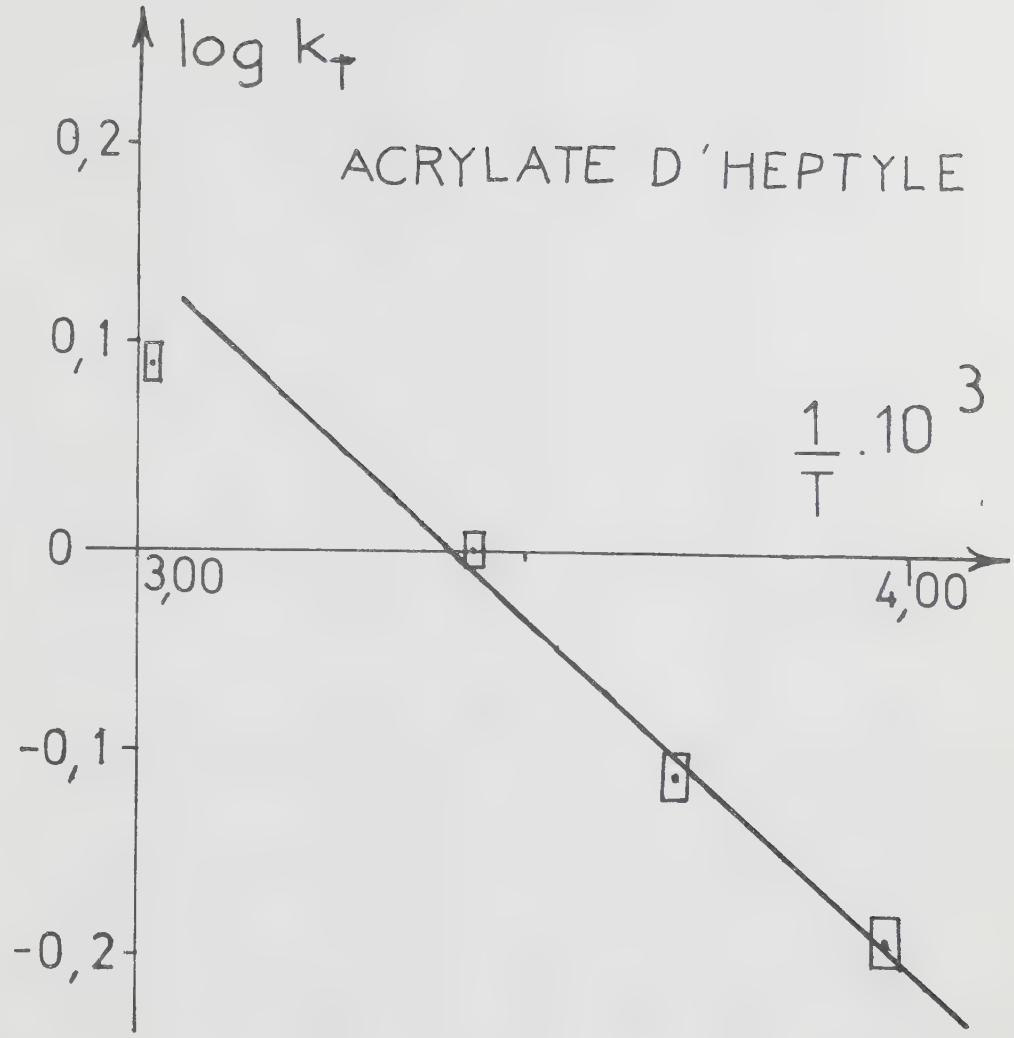


fig.13 - courbes $\log(k_T) = f(\frac{1}{T})$

L'énergie d'activation est très faible (1 kcal/mole).

b) Acrylate d'heptyle

La droite obtenue (fig. 13) a pour équation :

$$\text{Log } \frac{k_T}{k_{293}} = - 783 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)$$

L'énergie d'activation reste faible (1,6 kcal/mole).

2°) Lois relatives au débit de dose

Les résultats relatifs au débit de dose peuvent être paramétrés par une fonction de la forme :

$$k_I = a \cdot I^b$$

Les coefficients a et b sont calculés à partir des courbes expérimentales :

$$\log k_I = f (\log I) \quad \text{(fig. 14).}$$

et des relations dans le système de référence :

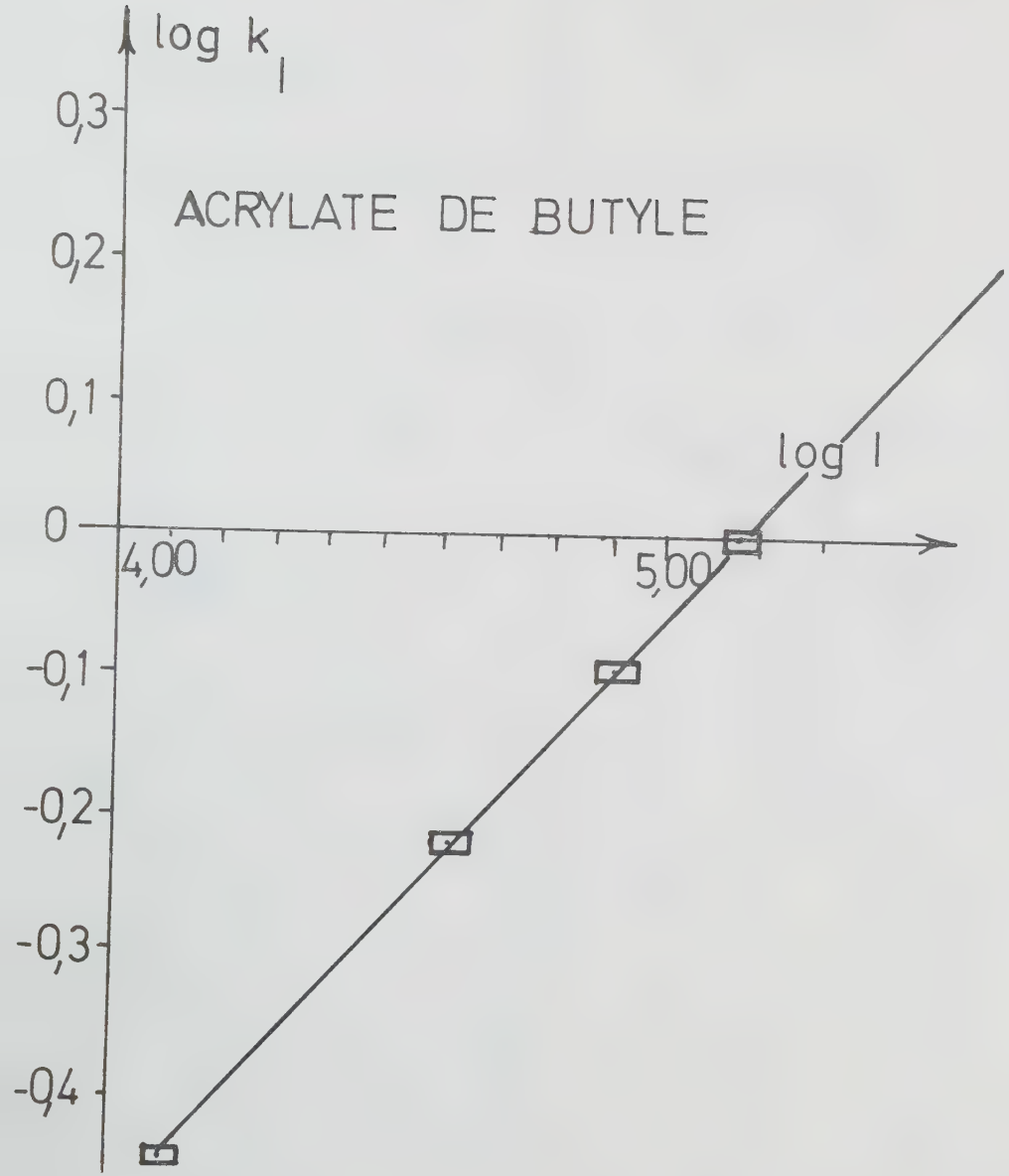
$$\log k_{I_o (\text{ou } I'_o)} = \log a + b \log I_o (\text{ou } I'_o) = 0$$

Les résultats suivants sont alors obtenus (fig. 14).

a) Acrylate de butyle

Par hypothèse, on définit $\log k_{I_o} = 0$ pour $I_o = 130\,000$ rad / heure. La fonction suivante en résulte :

$$\frac{k_I}{k_{I_o}} = 3{,}5\ 10^{-3} \cdot I^{0{,}48}$$



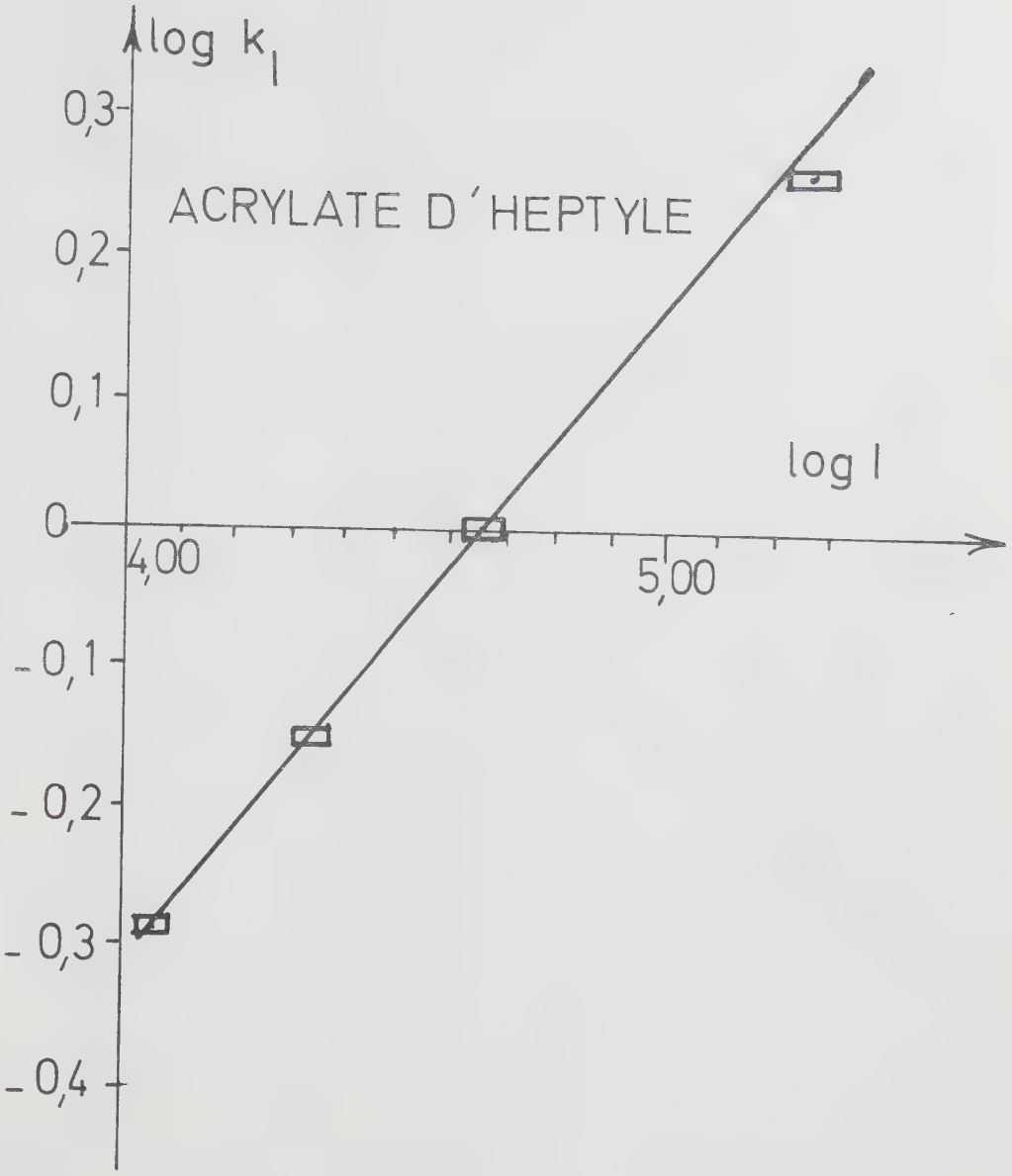


fig: 14 - courbes $\log k_l = f(\log l)$

b) Acrylate d'heptyle

Les conditions standards sont pour l'acrylate d'heptyle : $\log k'_{I'_o} = 0$ pour $I'_o = 44\ 000$ rad / heure, ce qui nous permet d'obtenir :

$$\frac{k'_{I'}}{k'_{I'_o}} = 4{,}3\ 10^{-3}\ I^{0{,}50}$$

3°) Courbe unique d'évolution du système

Une courbe unique $\alpha = f(\log kt)$ (fig. 15) représente l'évolution d'un système. Les expressions générales suivantes :

Acrylate de butyle : $\text{Log}\ \frac{k}{k_o} = 0{,}48\ \text{Log}\ \frac{I}{130\ 000} - 460\ (\frac{1}{T} - \frac{1}{253})$

Acrylate d'heptyle : $\text{Log}\ \frac{k'}{k'_o} = 0{,}50\ \text{Log}\ \frac{I}{44\ 000} - 783\ (\frac{1}{T} - \frac{1}{293})$

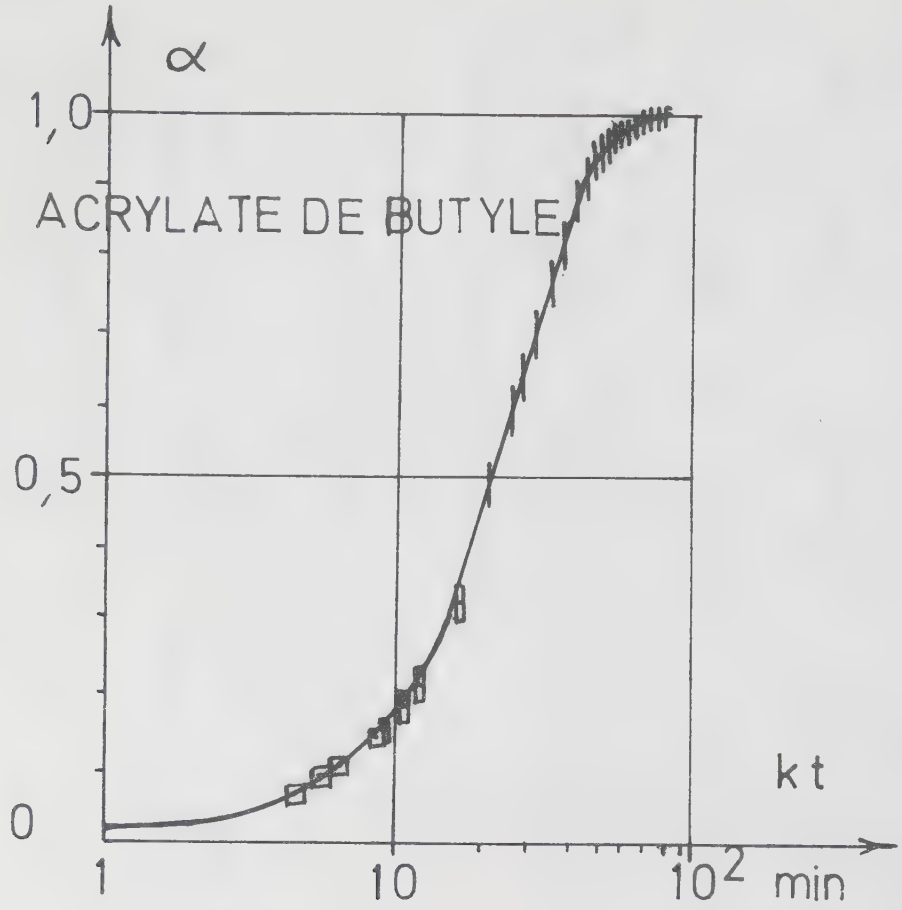
donnent la constante de vitesse k (ou k') du système, en fonction des deux variables indépendantes, débit de dose et température.

Si on compare les courbes obtenues pour chaque acrylate, elles se superposent après translation avec une bonne approximation (fig. 16).

Il semble donc que la polymérisation de ces monomères constitue une même évolution pouvant être décrite par une seule courbe phénoménologique ; le passage d'un système à l'autre s'opérant par une translation caractéristique du groupe alkyle considéré. Entre l'acrylate de butyle et d'heptyle, la valeur de cette translation est 0,08 pour les conditions standards suivantes : I = 44 000 rads par heure et T = 20° C. Deux points sont insuffisants pour obtenir une loi de variation en fonction de la taille du groupe alkyle. Pour cela, une étude ultérieure serait nécessaire.

4°) Analyse de la courbe phénoménologique

Dans la volonté de rattacher les courbes $\alpha = f(t)$ aux théories de la cinétique formelle, nous avons essayé de trouver un ordre à la réaction. Après différents paramétrages, il s'est avéré qu'aucune fonction du type $\frac{d\alpha}{dt} = k_n\ (1 - \alpha)^n$ ne convenait.



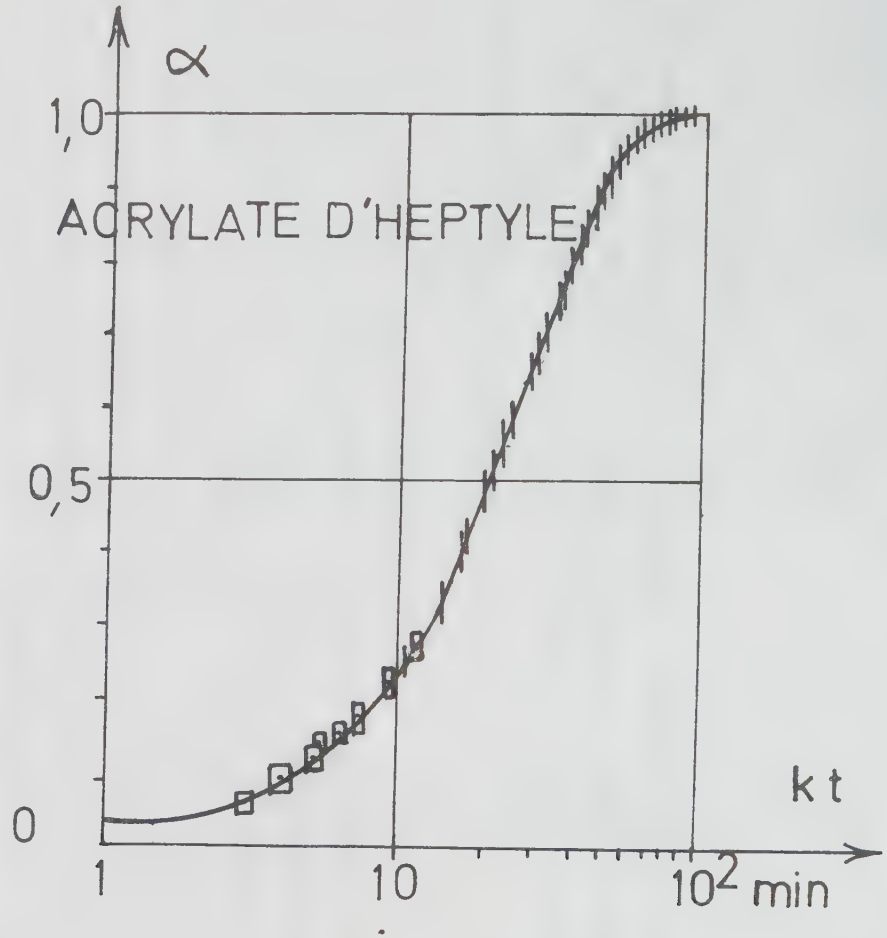


fig.15 - courbes d'évolution $\alpha = f(\log kt)$

α peut par contre être mis sous la forme d'un polynôme du 5ème degré. Après paramétrage effectué sur ordinateur, type CII10020, la fonction suivante est obtenue : $\alpha = 0{,}03105 + 0{,}1502 \log kt^* - 0{,}2015 (\log kt^*)^2 + 0{,}0333 (\log kt^*)^3 + 0{,}7149 (\log kt^*)^4 - 0{,}3413 (\log kt^*)^5$.

Après dérivation de cette fonction, on constate que la courbe dérivée passe par un maximum correspondant au point d'inflexion qui apparaît pour $\alpha = 0{,}68$.

Remarque :

Bien que nous ne soyons pas en mesure actuellement de relier le mécanisme et la courbe phénoménologique du phénomène, il est intéressant de noter que le graphe d'une intégrale de Gauss peut se superposer avec une bonne approximation aux courbes expérimentales $\alpha = f(t)$.

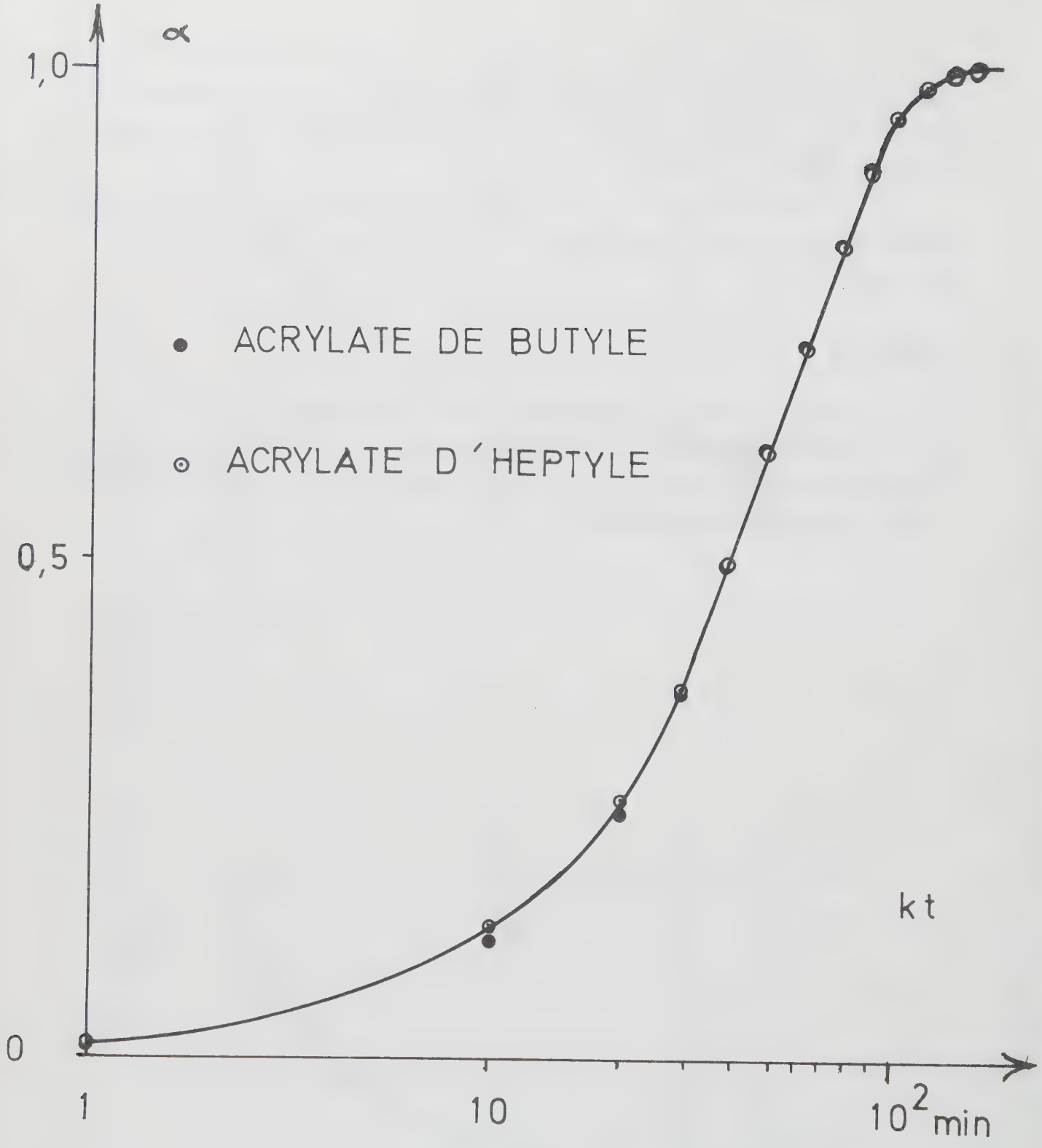


fig 16 - superposition des courbes d'évolution des acrylates de butyle et d'heptyle .

- Chapitre IV -

ETUDE DU MECANISME

I - GENERALITES

La mise en évidence expérimentale d'espèces actives (ions, radicaux, molécules excitées ...) dans un système chimique soumis à un rayonnement ionisant, a montré que dans beaucoup de polymérisations, les radicaux libres étaient les intermédiaires prédominants.

Le schéma cinétique des polymérisations classiques (11) est applicable aux radiopolymérisations. Dans ce cas, l'amorçage est provoqué par radiolyse du monomère :

$$\text{(réaction (1))} \qquad M \xrightarrow{k_a} 2\,R^{\cdot} \qquad v_a = \frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = k_a\,[M]$$

On suppose (1) que v_a est proportionnelle au débit et s'écrit :

$$v_a = \phi[M]\,I \qquad \text{où} \quad \phi[M] \text{ est la vitesse de production de radicaux libres dans le monomère exprimée en moles par litre par rad.}$$

Au cours de la propagation, les radicaux libres formés attaquent la double liaison du monomère. Soit :

$$\text{(réaction (2))} \qquad \begin{aligned} R^{\cdot} + M &\xrightarrow{k_{p_1}} RM^{\cdot} \\ RM^{\cdot} + M &\xrightarrow{k_{p_2}} RM^{\cdot}_2 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ RM^{\cdot}_{n-1} + M &\xrightarrow{k_{p_n}} RM^{\cdot}_n \end{aligned}$$

On admet que la constante de vitesse k_p est indépendante de la longueur de la chaîne déjà formée, ce qui implique :

$$k_{p_1} = k_{p_2} = \ldots = k_{p_n} = k_p$$

La vitesse de propagation s'écrit donc :

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = \sum_j k_p [RM_j^{\cdot}][M] = k_p[M] \sum_j [RM_j^{\cdot}]$$

$$v_p = k_p [M][R\mu^{\cdot}] \quad \text{en posant } [R\mu^{\cdot}] = \sum_j [RM_j^{\cdot}]$$

La croissance des chaînes va être limitée au cours de la terminaison. Les réactions suivantes peuvent se produire :

(réaction (3)) $\quad RM_j^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{k_{t_1}} RM_j R$

(réaction (4)) $\quad RM_j^{\cdot} + RM_k^{\cdot} \xrightarrow{k_{t_2}} RM_{j+k} R$

(réaction (5)) $\quad RM_j^{\cdot} + RM_k^{\cdot} \xrightarrow{k_{t_3}} RM_j + RM_k$

Les centres actifs disparaissent par paires, donc la vitesse de terminaison a pour expression :

$$v_t = k_t [R\mu^{\cdot}]^2$$

On admet qu'il se forme autant de radicaux qu'il en disparaît (hypothèse de l'état stationnaire), c'est-à-dire que v_a est égal à v_t

soit $\qquad v_a = v_t = k_t[R\mu^{\cdot}]^2$

Dans le cas de longues chaînes cinétiques, la majorité du monomère est consommée au cours de la propagation, et v_p peut être confondu avec v_g, vitesse globale de la polymérisation.
On peut donc écrire :

$$v_g = k_p [R\mu^{\cdot}][M] = k_p \left(\frac{v_a}{k_t}\right)^{1/2} [M] = k_p \left(\frac{\phi . I}{k_t}\right)^{1/2} [M]^{3/2}$$

D'après l'expression précédente, v_g est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose I du rayonnement, ce qui se trouve vérifié avec une bonne approximation dans les expériences que nous avons effectuées.

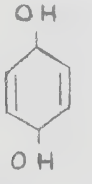
II - INHIBITION DE LA POLYMERISATION

1°) Influence de l'éther monométhylique de l'hydroquinone

Les produits commerciaux contenaient de l'éther monométhylique de l'hydroquinone (EMHQ) de formule :

EMHQ

D'après FLORY (12), l'hydroquinone (HQ) de formule



HQ

n'est pas un inhibiteur en absence d'oxygène mais en sa présence, il engendre des quinones et provoque l'inhibition de la plupart des polymérisations.

Par similitude, l'hypothèse peut être admise d'étendre ce raisonnement à l'EMHQ. Cette hypothèse se trouve vérifiée par ses conclusions puisque nous avons pu constater qu'en absence totale d'oxygène, les temps d'induction observés devenaient négligeables.

Le mécanisme de formation des quinones reste mal connu. On pense généralement qu'il est lié à la mobilité des atomes d'hydrogène des groupements OH phénoliques.

2°) Influence de l'oxygène

En présence d'oxygène, des temps d'induction de valeur aléatoire ont toujours pu être observés. Cette action inhibitrice confirme le type radicalaire du mécanisme.

Ces observations sont en accord avec le mécanisme proposé par CHAMPETIER et MONNERIE (11). L'oxygène dissous dans le monomère peut former des péroxydes stables soit avec la double liaison éthylénique de l'acrylate, soit plutôt en captant les radicaux créés par les rayons γ.

III - CONTRIBUTION DES PARAMETRES DEBIT DE DOSE ET TEMPERATURE AU MECANISME

1°) Influence de la température

L'énergie d'activation calculée à partir des courbes phénoménologiques est faible (1 et 1,6 kcal/mole). L'aptitude extrême des monomères à se polymériser sous la seule action de la lumière permet de le confirmer. Ce résultat est voisin de celui trouvé par MELVILLE (2 kcal/mole) (13) pour la photopolymérisation de l'acrylate de butyle. La viscosité est un facteur important de ces polymérisations. Une très forte viscosité du milieu est atteinte à partir de faibles taux de conversion (5 %). Aussi, retiendrons-nous, pour ces faibles valeurs, l'explication suivante : pour ces fortes viscosités, la réaction de terminaison se trouve défavorisée, l'énergie d'activation de cette réaction élémentaire devient plus importante, ce qui, par voie de conséquence, diminue l'énergie d'activation globale.

2°) Influence du débit de dose

Une augmentation du débit de dose provoque une création plus importante de radicaux libres. Il est donc normal d'observer une plus grande vitesse de polymérisation. L'exposant de I dans la relation phénoménologique est approximativement $\frac{1}{2}$, conformément au schéma cinétique développé précédemment.

IV - CONTRIBUTION DU TRANSFERT DE CHARGE AU MECANISME

L'exploitation des résultats précédents nous suggère (1) un mécanisme simple comportant peu de transfert de charge. Nous nous proposons de le vérifier en étudiant la variation du degré de polymérisation moyen en nombre en fonction de la vitesse d'amorçage.

1°) Principe de la méthode (1)

La réaction élémentaire de transfert :

$$RM_n^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{tr}} P_n + R^{\cdot} \qquad v_{tr} = k_{tr} [R\mu^{\cdot}][M]$$

n'affecte pas la vitesse globale de la réaction, mais la longueur de la chaîne cinétique. En effet, la vitesse d'amorçage de la réaction est modifiée, des radicaux primaires supplémentaires étant créés par la réaction de transfert.

étant créés par la réaction de transfert.

Le degré de polymérisation s'écrit alors :

$$\overline{DP}_n = \frac{v_g}{v_a + v_{tr}} = \frac{k_p [R\mu^{\cdot}][M]}{k_t [R\mu^{\cdot}]^2 + k_{tr} [R\mu^{\cdot}][M]}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{k_p [M]}{k_t [R\mu^{\cdot}] + k_{tr} [M]} = \frac{k_p [M]}{k_t \frac{v_a^{1/2}}{k_t^{1/2}} + k_{tr} [M]}$$

d'où $$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{k_t^{1/2} v_a^{1/2} + k_{tr} [M]}{k_p [M]} = \frac{k_t^{1/2}}{k_p [M]} v_a^{1/2} + \frac{k_{tr}}{k_p}$$

Si on admet que v_a est proportionnelle au débit de dose I, alors la courbe $\frac{1}{\overline{DP}_n} = f(\sqrt{I})$ est une droite. L'ordonnée à l'origine $\frac{k_{tr}}{k_p}$ donne l'importance relative du transfert par rapport à la propagation.

2°) Importance du transfert dans les polymérisations étudiées

La mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre a été effectuée par osmométrie. L'osmomètre utilisé est un HEWLETT PACKARD 502. Les membranes utilisées sont de SCHLEICHER et SCHULL. Les polymères étaient mis en solution avec du benzène et les mesures faites à 25°C.

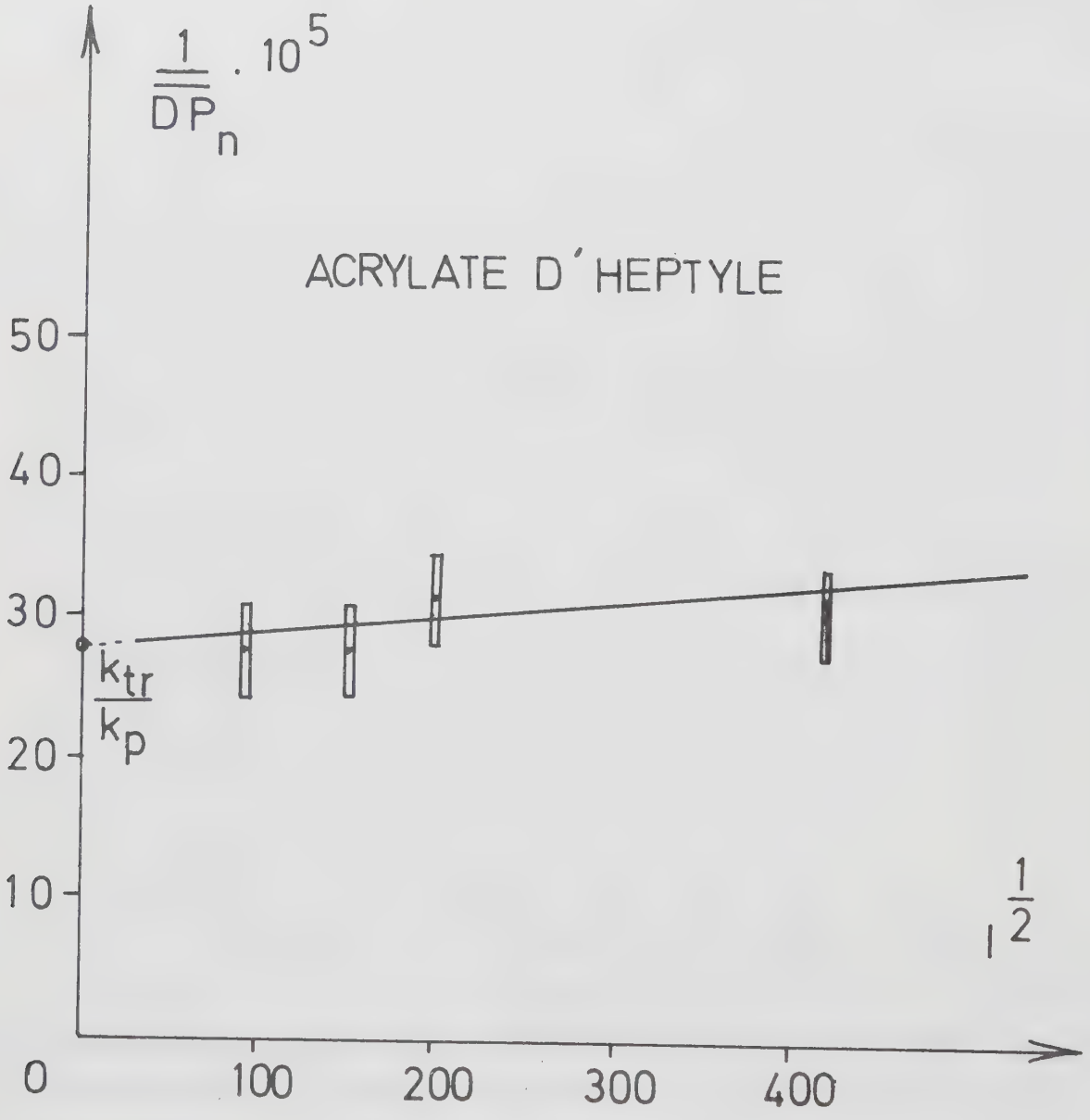


fig.17 - inverse du degré de polymérisation moyen en nombre en fonction de la racine carrée du débit de dose(en rad par heure)

Rappelons les résultats obtenus par MELVILLE (13) sur la photopolymérisation de l'acrylate de butyle

$$\overline{DP}_n \sim 8\,000 \qquad \text{pour} \qquad \frac{k_{tr}}{k_p} \sim 2.10^{-5}$$

Pour notre part, nous nous sommes bornés à étudier les valeurs liées à la radiopolymérisation de l'acrylate d'heptyle et résumées dans le tableau suivant :

Débit de dose (rad/heure)	$\overline{Mn} \times 10^{-5}$	$\overline{DP}_n$
11 000	6,1	3 600
22 000	6,1	3 600
44 000	5,6	3 300
176 000	5,6	3 300

- TABLEAU VI -

La représentation graphique $\frac{1}{\overline{DP}_n} = f(I^{1/2})$ (fig. 17) est une droite. La valeur $\frac{k_{tr}}{k_p} = 28.10^{-5}$ est faible, et les masses moléculaires moyennes en nombre sont élevées ($\sim 6.10^5$). De plus, bien qu'aucune étude complète n'ait été faite par chromatographie de diffusion sur gel, il semblerait que la polydispersité du polymère soit grande.

Il ressort de cette étude que les réactions par transfert de charge interviennent pour une faible part dans le mécanisme.

- Deuxième partie -

GREFFAGE DE L'ACRYLATE DE BUTYLE SUR VOLTALEF 5500

- Chapitre V -

GENERALITES

L'homopolymérisation sous rayonnement des acrylates de butyle et d'heptyle a fait l'objet de la première partie. Ces monomères ont un intérêt limité alors que leur greffage sur macromolécules conduit à des polymères aux applications pratiques intéressantes.

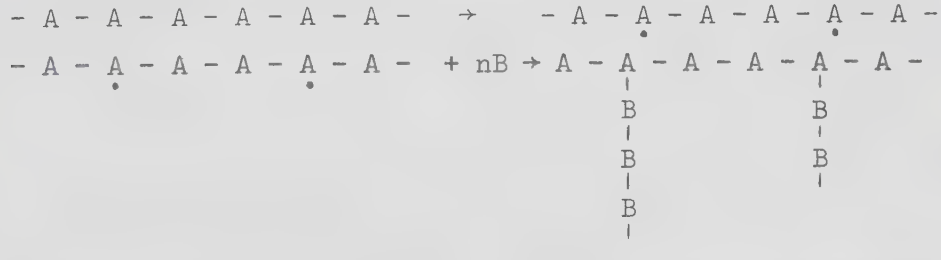
C'est pourquoi, la seconde partie est consacrée au greffage de l'acrylate de butyle sur voltalef 5500, polymère fluorocarboné. Auparavant, il nous paraît nécessaire de rappeler en quoi consiste cette méthode et les techniques généralement utilisées.

I - DEFINITION DU GREFFAGE (1)

On appelle copolymère greffé, une macromolécule A_p dans laquelle on introduit plusieurs motifs monomères B séquencés.

La création de sites radicalaires sur A_p, en présence du monomère, permet d'amorcer la réaction de greffage.

Le phénomène peut se résumer schématiquement de la façon suivante :



Le mécanisme est, en fait, compliqué par la présence de réactions parasites : création de copolymères en blocs et homopolymérisation.

En effet, des sites radicalaires en bout de chaîne sur A_p entraînent la formation d'une macromolécule, de type :

- A - A - B - B - B - B - B - B - B - A - A - A - A - A - B -

constituée de séquences (ou "blocs") de motifs A et B. C'est pourquoi, on utilise généralement la dénomination de "copolymères en blocs". Sa structure et ses propriétés sont voisines de celles du polymère greffé. Si un rayonnement ionisant amorce la réaction, il se forme également de l'homopolymère B_q. La polymérisation de B est amorcée par les radicaux B° créés par radiolyse. La quantité obtenue varie avec le rendement radiochimique de B, et doit être limitée au minimum car ce produit nuit à la qualité du greffage.

Deux termes sont souvent utilisés : "taux" et "efficacité" de greffage. Soit P le poids de polymère greffé et P_o de polymère initial, le taux de greffage est égal à $\frac{P - P_o}{P_o}$, c'est donc le poids de monomère greffé par unité de poids du polymère original.

L'efficacité du greffage est le rapport de la quantité de monomère greffé à la quantité totale de monomère greffé et homopolymérisé.

Les propriétés des polymères greffés $A_p B_q$ sont, du fait des séquences des motifs A et B, celles de A_p et B_q. Par voie de conséquence, pour améliorer une propriété particulière de A_p, une technique consiste à lui greffer un composé B_q possédant la propriété désirée. Cette méthode a d'ailleurs été expérimentée avec succès sur le plan industriel pour améliorer les qualités thermomécaniques de certaines compositions. Ces observations montrent l'intérêt pratique du greffage.

II - TECHNIQUES DE GREFFAGE RADIOCHIMIQUE (1)

De nombreuses techniques ont été mises au point ces dix dernières années pour greffer un monomère vinylique B sur un polymère A_p par voie radiochimique. Nous retiendrons les principales, à savoir :

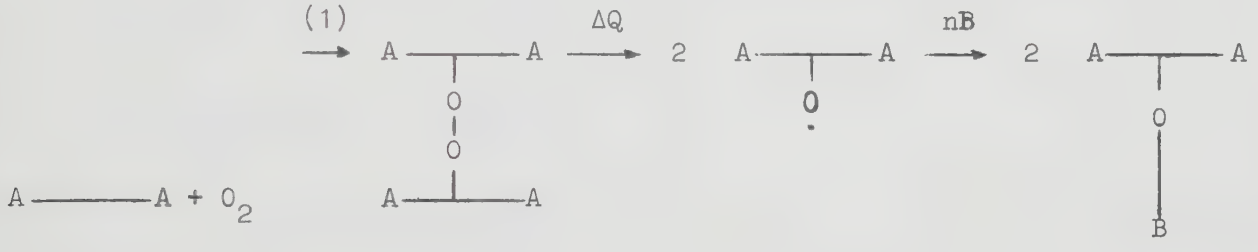
- greffage direct
- greffage sur polymères peroxydés
- greffage sur radicaux piégés
- réticulation de deux polymères

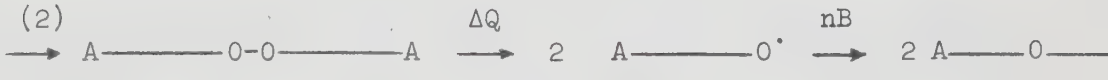
1°) Greffage direct

La méthode la plus simple (et la plus utilisée) consiste à irradier le mélange polymère-monomère vinylique : la quantité d'homopolymère formée augmente avec la concentration de monomère. Pour réduire cette quantité, il est avantageux d'utiliser de faibles concentrations. Des taux de greffage importants ont pu être ainsi réalisés en gonflant le polymère A_p avec une petite quantité de B.

2°) Greffage sur polymères peroxydés

Une autre méthode consiste à irradier un polymère A_p en présence d'oxygène, ce qui entraîne la formation d'un polymère peroxydé $A_p(O_2)$. Ce dernier après addition de monomère, pourra, par simple chauffage, amorcer la réaction de greffage. Les équations suivantes résument la méthode :





3°) Greffage sur radicaux "piégés"

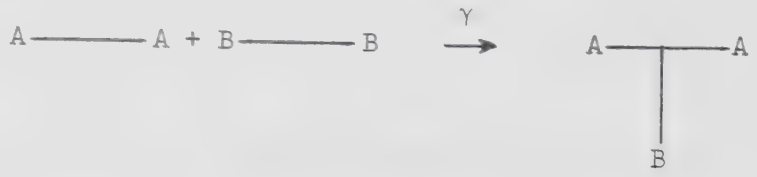
Des radicaux libres "piégés" ont été mise en évidence dans plusieurs polymères ayant subi des irradiations. Ils peuvent être employés pour effectuer un greffage. On utilise alors, pour les atteindre, un monomère apte à diffuser dans le polymère.

Dans le cas d'un greffage en surface d'un film ou d'une fibre, il est possible d'améliorer le rendement de la réaction, en irradiant le polymère en présence d'eau ou d'eau oxygénée. Des radicaux OH° sont alors créés par radiolyse. Ils arrachent des atomes d'hydrogène au polymère, augmentant ainsi sur celui-ci la quantité de centres actifs.

4°) La formation de "ponts" entre deux polymères

Une méthode simple repose sur la réticulation entre deux polymères A_p et B_q.

Si A_p est radioréticulable et B_q radiodégradable, il se produit la réaction suivante :



Cette méthode est délicate car elle nécessite un contact très étroit entre les polymères pour permettre la combinaison des fragments $A_p^{\cdot}$ et $B_q^{\cdot}$ formés au cours de l'irradiation.

- Chapitre VI -

ETUDE DILATOMETRIQUE DU SYSTEME LATEX DE VOLTALEF 5500 - ACRYLATE DE BUTYLE

Le greffage que nous désirons réaliser peut être effectué par irradiation du mélange latex de voltalef 5500 - acrylate de butyle.

La dilatométrie va nous permettre d'étudier l'évolution de ce système en fonction du temps.

I - DESCRIPTION DU SYSTEME

1°) Acrylate de butyle

L'acrylate de butyle utilisé répond aux mêmes exigences de pureté que celui étudié dans la première partie de ce travail.

2°) Latex de voltalef 5500

On appelle couramment "latex" une dispersion aqueuse de particules d'élastomère. Celui fourni par PLASTUGIL possède les composants suivants :

a) élastomère proprement dit : le voltalef 5500 est un copolymère du fluorure de vinylidène $CH_2 = CF_2$ et du chlorotrifluoroéthylène $CF_2 = CFCl$, dans la proportion de 50 % chacun, de formule suivante :

$$\{CH_2 - CF_2\}_{0,5} \quad \{CF_2 - CFCl\}_{0,5}$$

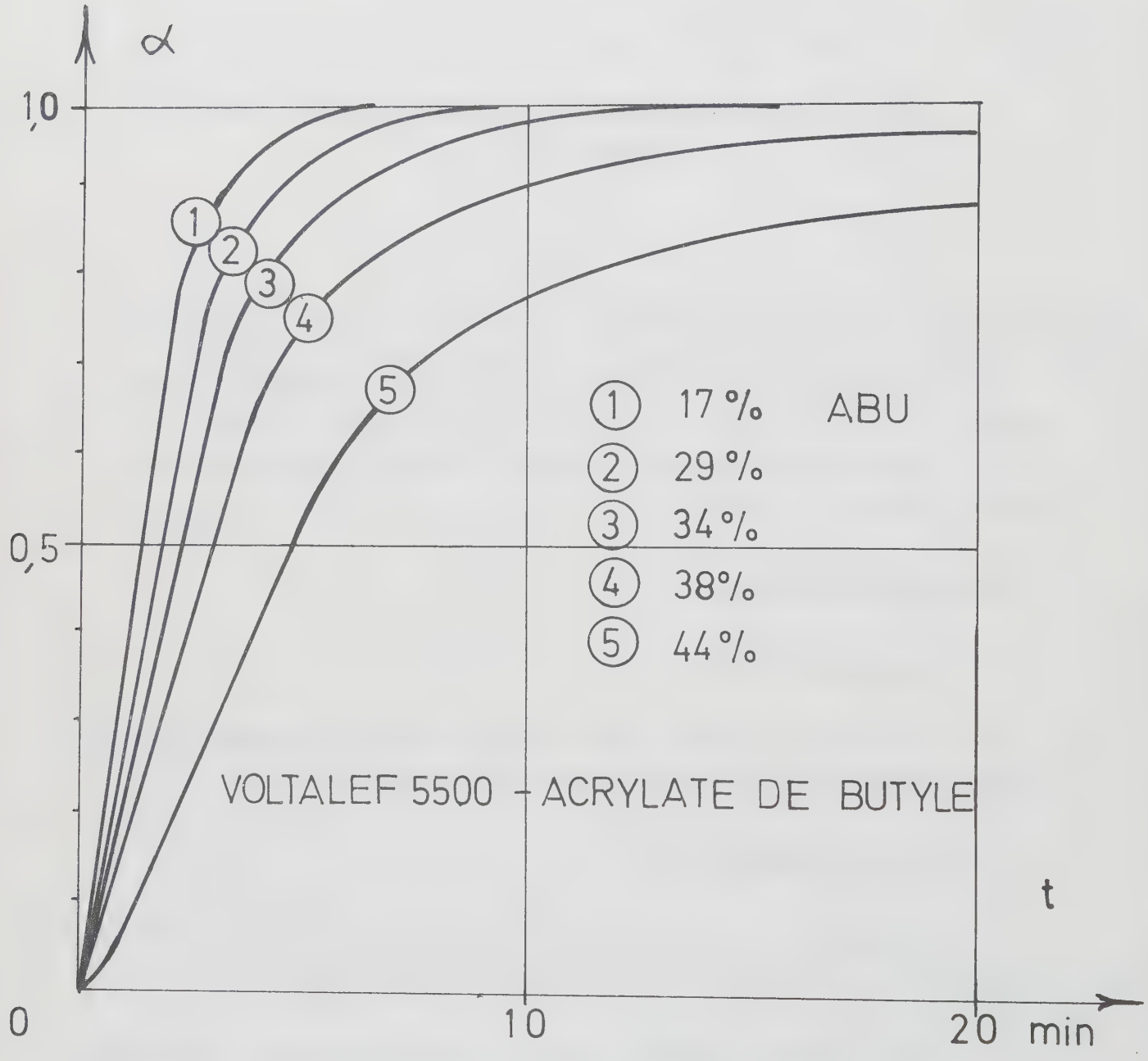


fig.18 - courbes $\alpha = f(t)$ pour différentes concentrations en acrylate de butyle .

Sa masse moléculaire moyenne en nombre, mesurée par osmométrie est voisine de 80 000 (14).

b) Composition du liquide dispersif : les différents ingrédients intervenant dans la dispersion sont :

- de l'eau (environ 50 % en poids)
- un agent mouillant à base d'acide perfluoré
- une substance tampon (phosphate de sodium)
- un amorceur à base de persulfate de potassium et de bisulfite
- un antioxygène

Selon les lots fournis par le fabricant, le taux de matière solide du latex, c'est-à-dire la quantité de solide présente dans l'unité de masse du latex, présente des variations sensibles. Sa valeur, après séchage à l'air libre et mise sous étuve à 30° C pendant deux jours, est déterminée par différence pondérale. Elle est généralement voisine de 25 %.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

1°) Appareillage

A deux modifications près, le montage expérimental, pour suivre la cinétique du greffage, est celui décrit dans la première partie de ce travail.

Au système, on ajoute d'abord un récipient de 500 cm^3 qui est introduit entre les ampoules A et B (fig. 1) et qui contient le latex de voltalef 5500. Puis, l'ampoule B est remplacée par un réservoir de 250 cm^3 muni d'un robinet "torion" pour isoler de l'air libre le système durant l'irradiation. Ce dispositif a déjà été expérimenté avec succès par F. MONNERIE (15).

2°) Mode opératoire

Après introduction des deux produits, leur dégazage est effectué séparément, en évitant des températures relativement basses (0°C) entraînant la coagulation du latex. Les deux produits dégazés sont ensuite mélangés et agités pendant trente minutes, puis transvasés dans l'enceinte dilatométrique.

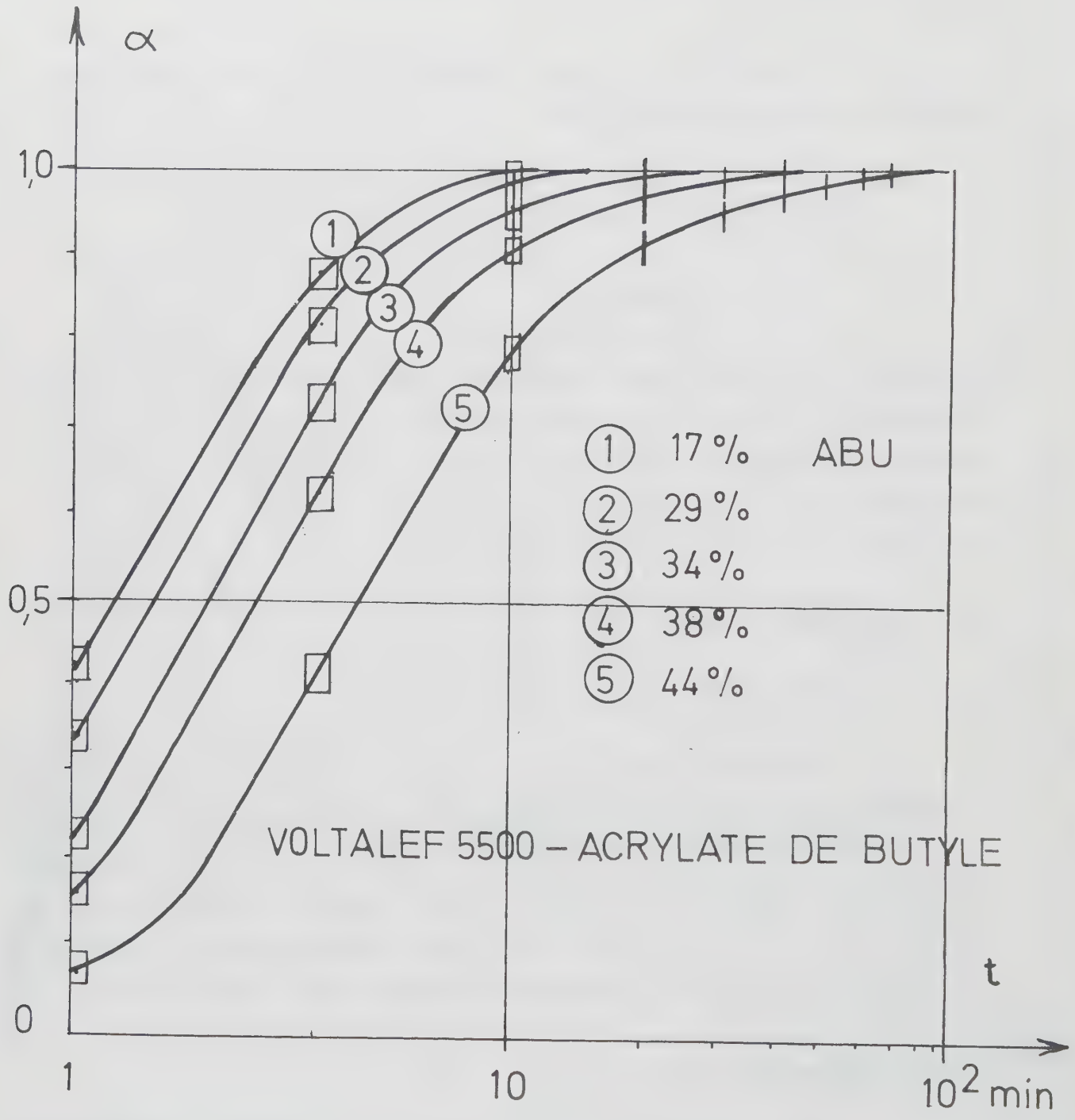


fig.19 - courbes $\alpha = f(\log t)$ pour différentes concentrations en acrylate de butyle.

L'ensemble est soumis à l'irradiation continue de la même source de rayonnement γ constituée de barreaux de Cobalt 60 que précédemment. La variation de volume et, par voie de conséquence, l'évolution du système, est tracée par l'enregistreur relié à la burette électronique (fig. 2).

3°) Mesure du taux de greffage

La valeur du taux de greffage est obtenue par différence entre les taux de matière solide avant et après irradiation. L'homopolymère est auparavant soigneusement éliminé par extraction à l'alcool propylique.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE

1°) Influence de la température et du débit de dose

Une température trop basse (0°C) nuit à la stabilité du latex, provoquant sa coagulation. Des températures plus élevées (60° C) entraînent la dégradation et l'évaporation de certains ingrédients. Il est donc difficile d'étudier ce paramètre, un intervalle suffisant ne pouvant être atteint.

Par contre, l'influence du débit de dose sur l'évolution du système peut être examinée. Il s'avère que pour les valeurs choisies (variant entre 10 000 et 100 000 rads par heure), l'intensité du rayonnement n'a pas d'effet appréciable sur la vitesse du phénomène.

2°) Influence de la concentration en acrylate de butyle

Les courbes expérimentales (fig. 18) $\alpha = f(t)$ ont été tracées pour différentes concentrations c en acrylate de butyle. On observe une diminution de la vitesse réactionnelle quand c augmente.

Les graphes (fig. 19) des différentes fonctions $\alpha = f(\log t)$ s'avèrent superposables à une courbe unique (fig. 20) par translation, suivant ainsi la loi phénoménologique proposée par PACAULT.

Les valeurs des translations log k sont résumées dans le tableau suivant.

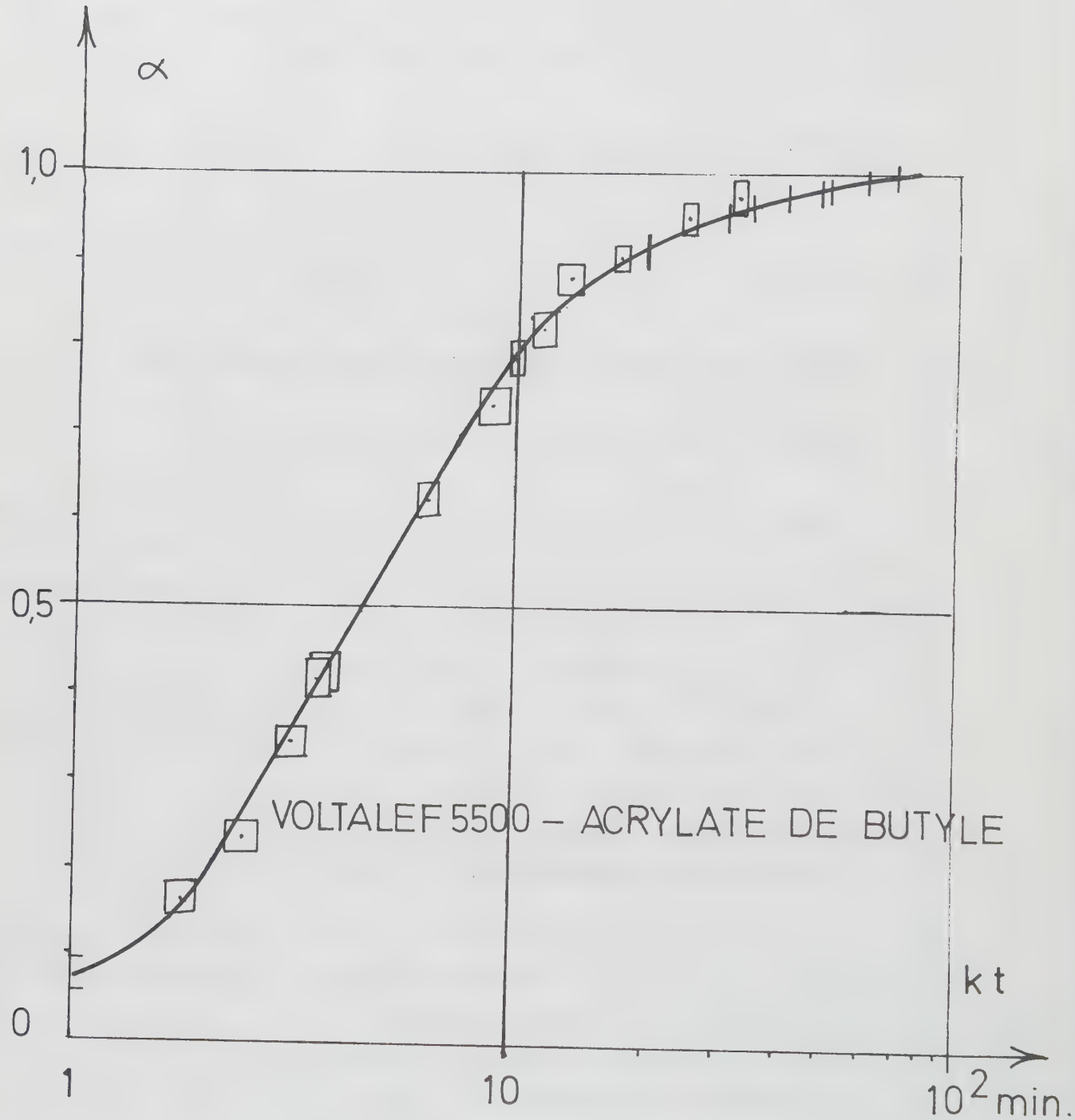


fig.20 - courbe d'évolution du système.

Concentration en acrylate de butyle c(en %)	log k
17	0,550
29	0,465
34	0,342
38	0,220
44	0

- TABLEAU VII -

La relation entre log k et c est linéaire (fig. 21) pour c supérieur à 20 %. Le point à 17 % est hors de la droite ainsi définie.

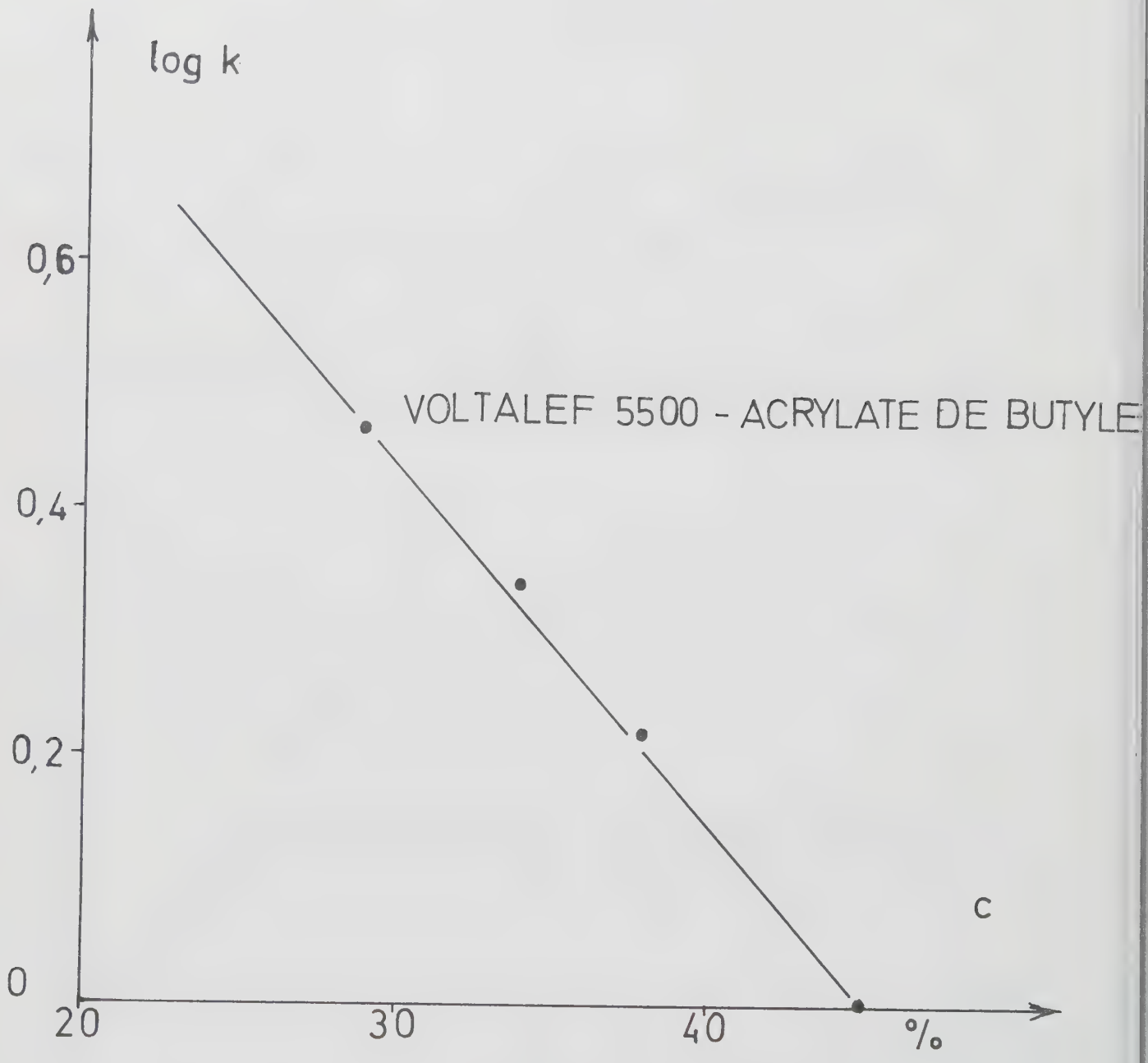


fig. 21 - variation de log k avec la concentration en acrylate de butyle .

- Chapitre VII -

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU SYSTEME VOLTALEF 5500 SOLIDE - ACRYLATE DE BUTYLE

Après avoir étudié le voltalef 5500 sous forme de latex, nous nous proposons maintenant de l'utiliser sous forme solide (gomme), en présence du monomère agissant comme agent de gonflement. Il s'agit là d'une technique toute différente. Les moyens d'analyse ne sont plus les mêmes et la spectroscopie infrarouge se révèle dans ce cas un outil efficace et pratique.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

1°) Réalisation de films pour étude spectroscopique

a) Acrylate seul : en versant une goutte d'acrylate de butyle sur une face de chlorure de sodium, on obtient le spectre infrarouge de ce composé.

b) Voltalef 5500 : certains solvants, tels le tétrahydrofuranne ou l'acétone permettent la mise en solution du voltalef 5500. Le film désiré est alors réalisé en déposant une faible quantité de cette solution sur une des faces de la cellule infrarouge et en laissant s'évaporer totalement le solvant.

c) Voltalef 5500 gonflé d'acrylate : pour avoir de bonnes conditions de greffage, il faut irradier, en absence d'oxygène, le mélange voltalef 5500 - acrylate de butyle. Pour cela, on verse une certaine quantité d'acrylate sur un film de voltalef qu'on comprime entre deux faces de chlorure de sodium, le mettant ainsi à l'abri de l'air.

2°) Réalisation du greffage

Le greffage est amorcé par les rayonnements ionisants. L'ensemble cellule-échantillon est placé dans un irradiateur "GAMMACELL" dont l'activité due au rayonnement du cobalt 60, est de 7800 Curies au moment des mesures.

Le débit de dose, mesuré par thermoluminescence et dosimétrie au sulfate ferreux, est de 1,2 Mrad/heure. Quant aux spectres infrarouges, ils sont réalisés pour des temps d'irradiation de 10-12-14-16-20-24-26-41 minutes.

3°) Technique de mesure

L'évolution des bandes d'absorption infrarouge sous l'action des rayonnements ionisants est suivie sur un spectromètre PERKIN ELMER 225. Les spectres sont réalisés par transmission directe à travers l'échantillon et le domaine de fréquences étudiées s'étend de 4000 cm^{-1} à 700 cm^{-1}.

II - INTERPRETATION DES SPECTRES INFRAROUGES DE L'ACRYLATE DE BUTYLE ET DU VOLTALEF 5500

1°) Spectre de l'acrylate de butyle (fig. 22)

En observant l'évolution des bandes d'absorption sous l'effet du rayonnement, et en étudiant certains ouvrages (16) (17) (18), nous avons pu interpréter le spectre de l'acrylate de butyle (fig. 22). Le tableau VIII résume ces résultats qui demandent quelques commentaires.

a) Région 4000 - 1500 cm^{-1}

. A 3100 cm^{-1} et 3030 cm^{-1}, on trouve deux absorptions caractéristiques des vibrations de valence des liaisons C-H éthyléniques. La rupture de la double liaison C = C sous irradiation, entraîne leur disparition.

. Les fréquences à 2970, 2945 et 2885 cm^{-1} correspondent à des vibrations de valence des liaisons C-H à caractère aliphatique. Une absorption plus intense à 2945 cm^{-1}, observée sur le polyacrylate est due à la transformation des C-H éthyléniques en C-H aliphatiques.

. La bande très importante à 1730 cm^{-1} est caractéristique du groupement carbonyle, soit $\nu(C=O)$. Sous l'effet du rayonnement, son déplacement vers les courtes longueurs d'onde peut s'expliquer par une perte de conjugaison due à la disparition de la double liaison C=C.

. La vibration fondamentale $\nu(C=C)$ à 1645 et 1625 cm^{-1} disparaît dans le spectre de l'homopolymère.

b) Région 1500 - 1300 cm^{-1}

Les vibrations de déformation des C-H aliphatiques apparaissent à 1460, 1450 et 1380 cm^{-1} et deviennent plus nombreuses après polymérisation, d'où une absorption plus importante.

A 1410 cm^{-1}, il s'agit d'après HASLAM (16) d'une déformation de type "scissoring" du groupe CH_2 éthylénique.

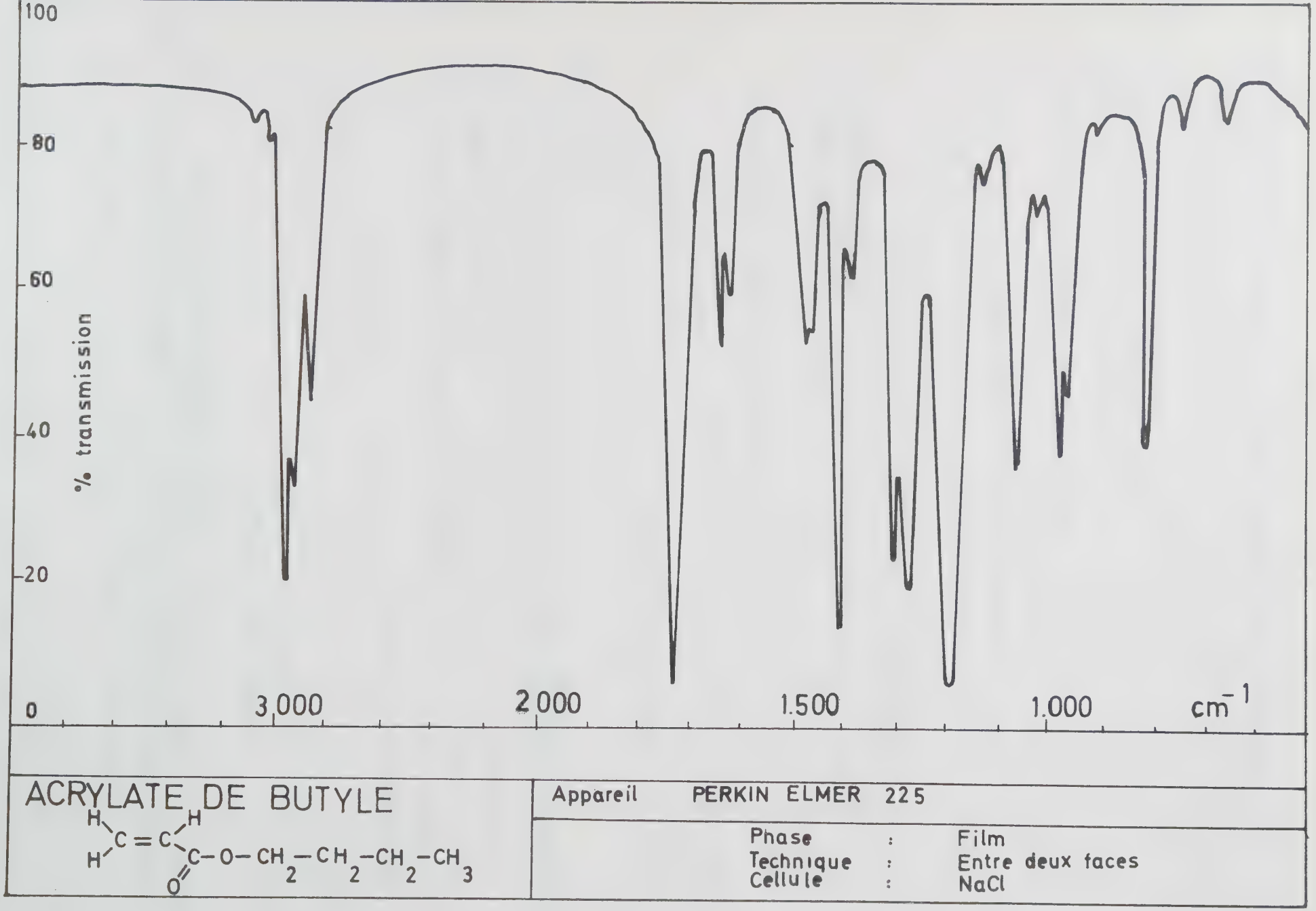
c) Région 1300 - 1100 cm^{-1}

A 1300 cm^{-1} apparaît la déformation dans le plan du CH éthylénique.

La vibration de valence (C-O-C) se caractérise par les bandes d'absorption à 1280 et 1195 cm^{-1}. Celles-ci s'élargissent et se déplacent de 30 cm^{-1} vers les faibles fréquences, après irradiation. Il existe dans la molécule initiale un caractère de double liaison C ---- O qui disparaît en même temps que la conjugaison.

d) Région 1100 - 500 cm^{-1}

L'attribution dans ce domaine spectral est plus délicate. Une diminution incomplète de l'absorption à 1070 cm^{-1} après polymérisation, nous suggère

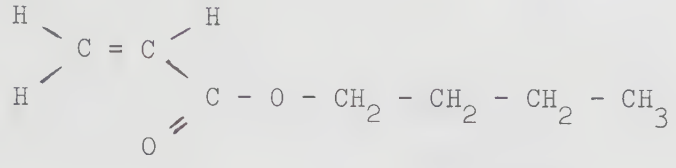


ACRYLATE DE BUTYLE

Appareil	PERKIN ELMER 225	
Phase	:	Film
Technique	:	Entre deux faces
Cellule	:	NaCl

fig.22 - spectre infrarouge de l'acrylate de butyle.

ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

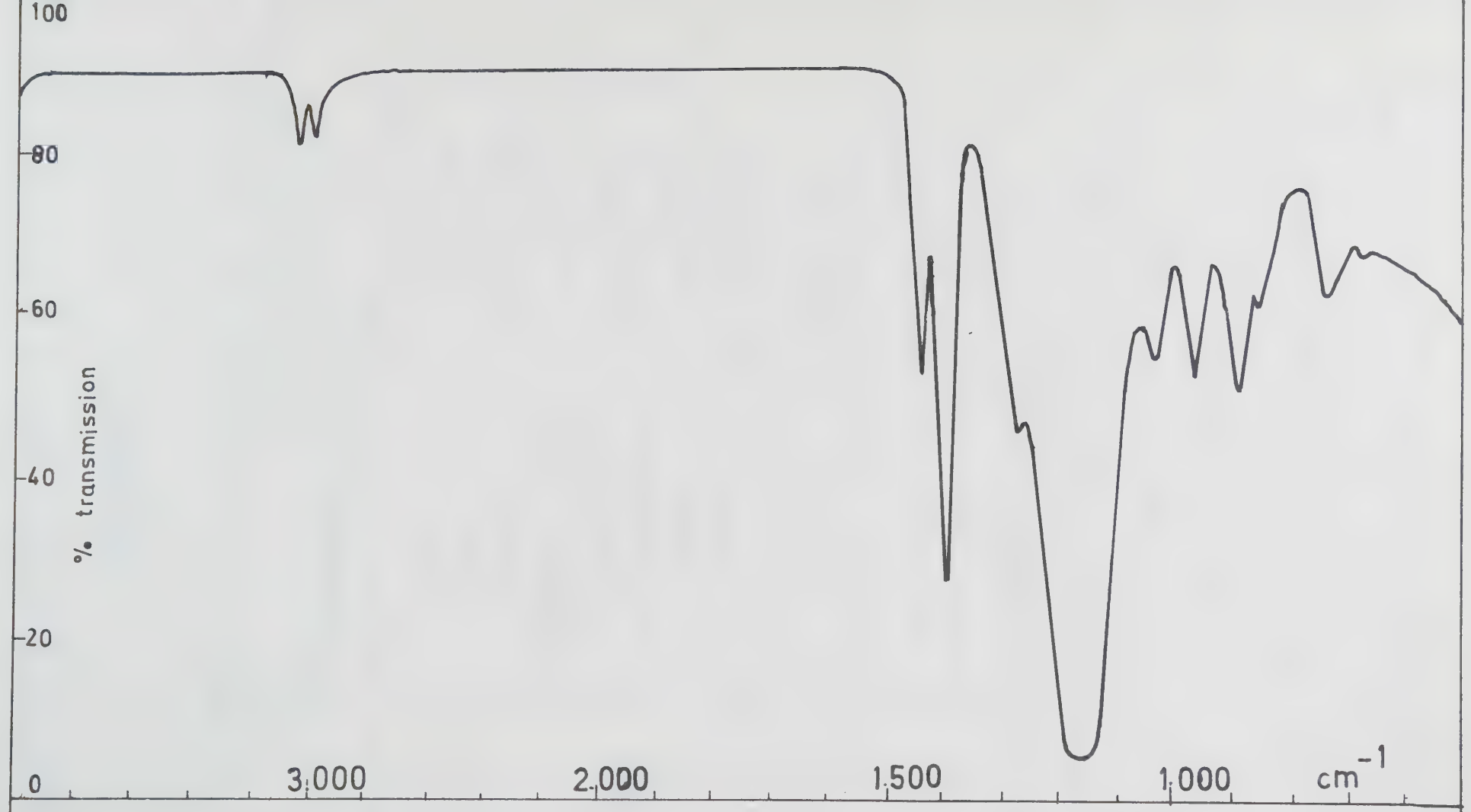


Fréquence		Intensité	Comportement / irradiation	Attribution
μ	cm^{-1}			
3,23	3100	f	disparition	ν(CH) éthylén.
3,30	3030	f	"	
3,37	2970	F		ν(CH) aliph.
3,40	2945	(e)	légère augmentation	
3,47	2885	m		
5,73	1730	TF	déplacement → 1740 cm^{-1}	ν(C=O)
6,08	1645	m	disparition	ν(C=C)
6,15	1625	m	"	
6,85	1460	f		et $\delta_a(CH_3)_{aliph.}$
6,90	1450	f	augmentation	$\delta(CH_2)_{aliph.}$
7,09	1410	f	disparition	$\delta(CH_2)_{éthylèn.}$
7,25	1380	(e)	légère augmentation	$\delta_s(CH_3)$
7,69	1300	m	disparition	γ(CH) éthylén.
7,81	1280	F	déplacement → 1250 cm^{-1}	ν(C-O-C)
8,37	1195	F	déplacement → 1160 cm^{-1}	
9,35	1070	m	diminution	ν(C-C) et $r(=CH_2)$
10,1	990	m	disparition	γ(CH) éthylén.
12,3	815	m	disparition	$\gamma(CH_2)$ éthylén.
13,5	740	f		$r(CH_2)$

Abréviations : TF : très forte
F : forte
m : moyenne
f : faible
(e) : épaule

ν : vibration de valence
δ : vibration de déformation dans le plan
γ : vibration de déformation hors du plan
r : balancement dans le plan (rocking)

- TABLEAU VIII -



VOLTALEF 5500

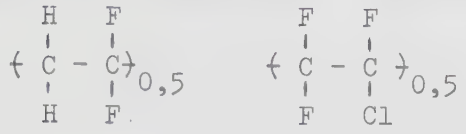
$\left(\begin{matrix} H & F \\ | & | \\ C & -C \\ | & | \\ H & F \end{matrix}\right)_{0,5}$ $\left(\begin{matrix} F & F \\ | & | \\ C & -C \\ | & | \\ F & Cl \end{matrix}\right)_{0,5}$

Appareil PERKIN ELMER 225

Phase : Film
Technique : Evaporation du solvant (acétone)
Cellule : Na Cl

fig. 23 - spectre infrarouge du voltalef 5500

ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU VOLTALEF 5500



Fréquence		Intensité	Attribution
μ	cm^{-1}		
3,30	3030	f	$\nu(C\ H_2)$
3,34	2990	f	
7,00	1430	m	$\delta(CH_2)$
7,17	1395	F	$\gamma(CH_2)$
7,94	1260	(e)	$\nu(C\ F)$
8,62	1160	TF	
9,76	1025	f	$\delta(CF_2)$ de $\{CF_2\text{-}CFCl\}$
10,4	965	f	$\delta(CF)$
11,2	890	f	$\delta(CF_2)$ de $\{CH_2\text{-}CF_2\}$
13,3	750	f	$\nu(C\text{-}Cl)$

Abréviations : TF : très forte
F : forte
m : moyenne
f : faible
(e) : épaule

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation dans le plan

γ : vibration de balancement hors du plan

- TABLEAU IX -

la présence simultanée de la vibration ν(C-C) et d'une déformation hors du plan, type rocking r(CH_2) éthylénique.

A 990 et 815 cm^{-1} apparaissent encore des déformations γ(C-H) hors du plan tandis qu'à 740 cm^{-1} a été mise en évidence par HASLAM (16) une déformation caractéristique du groupe butyl.

2°) Spectre du voltalef 5500 (fig. 23).

Les spectres du polychlorotrifluoroéthylène, du polyfluorure de vinylidène et d'autres polymères fluorocarbonés différant de ces derniers par un ou plusieurs atomes ont été étudiés par HASLAM (16). Ils ont facilité largement l'interprétation du spectre du voltalef 5500 (fig. 23) dont le tableau IX résume les résultats

a) Région 4000 - 1500 cm^{-1}

A 3020 et 2990 cm^{-1}, les faibles absorptions observées correspondent aux vibrations de valence ν(C-H) aliphatiques.

b) Région 1500 - 1300 cm^{-1}

Les bandes à 1430 et 1395 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformation δ(C H_2) aliphatiques.

c) Région 1300 - 1100 cm^{-1}

Le pic très important situé à 1160 cm^{-1} est sans nul doute caractéristique du groupe CF_2 soit ν(C-F) à cet endroit. L'absorption à 965 cm^{-1} n'a été observée que pour des composés monofluorés. On peut donc raisonnablement penser qu'elle est due à une vibration de déformation δ(C-F) du groupe CFCl.

La bande à 890 cm^{-1} existe par ailleurs dans le polyfluorure de vinylidène et non dans le polytrifluorochloréthylène, ce qui autorise son attribution à $\delta(CF_2)$ du groupe - CH_2 - CF_2 -.

A 750 cm^{-1}, on se trouve dans le domaine des fréquences de vibration de valence ν(C-Cl) (17).

III - GREFFAGE DU MELANGE VOLTALEF 5500 - ACRYLATE DE BUTYLE

Le spectre infrarouge du mélange voltalef 5500 solide - acrylate de butyle présente les bandes d'absorption respectives de chacun de ces composés (fig. 24 et 24 bis). Cependant, à 1160 cm^{-1}, il faut noter la superposition des vibrations $\nu(CF_2)$ du voltalef et ν(C-O) de l'acrylate, l'absorption de cette dernière étant la plus intense.

Les différentes doses d'irradiation reçues par le système au cours du greffage modifient progressivement l'allure du spectre.

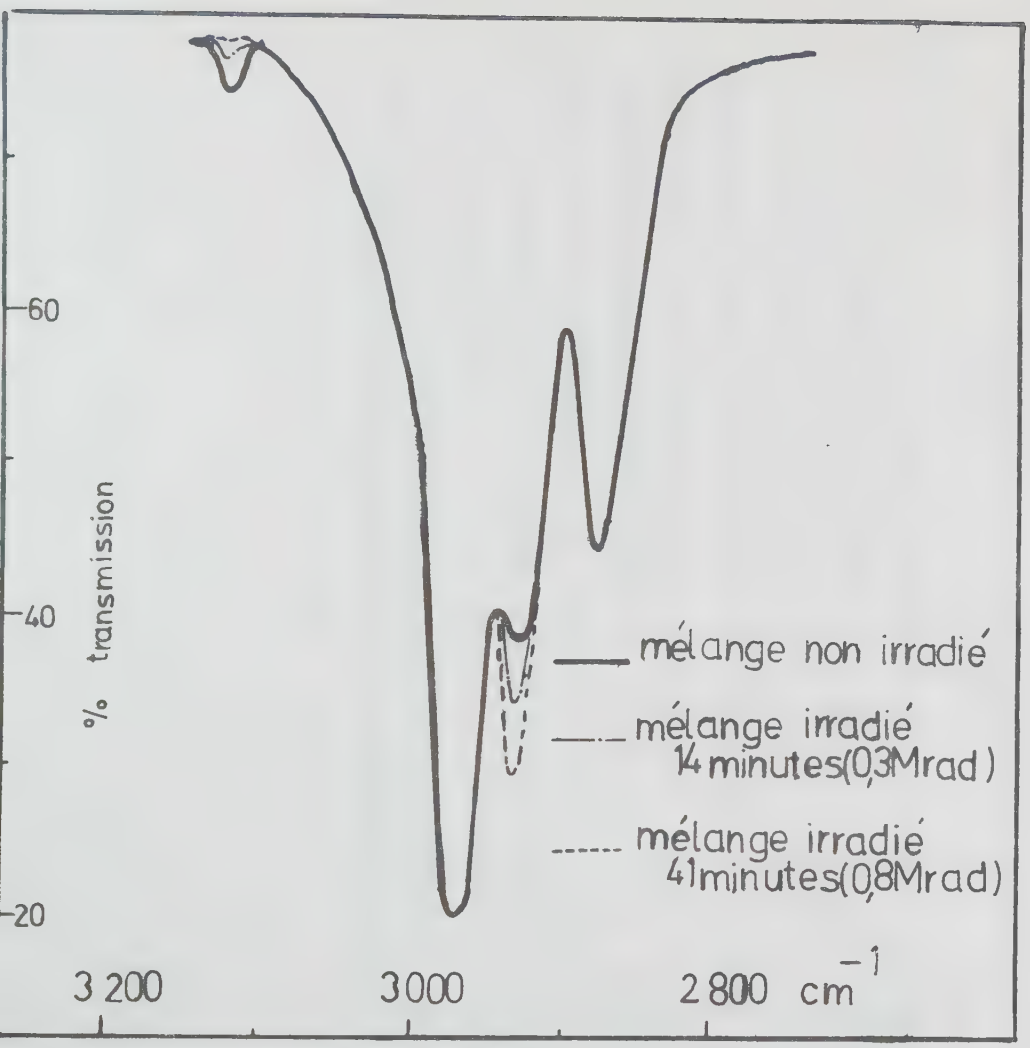
1°) Evolution du spectre au cours du greffage (fig. 24 et 24 bis).

Comme dans l'homopolymérisation de l'acrylate de butyle, le greffage provoque la disparition des bandes caractéristiques ν(C=C), ν(C-H) éthyléniques, et δ(C-H) éthyléniques.

En effet, les absorptions observées à 3100, 3030, 1645, 1625, 1410, 1300, 990 et 815 cm^{-1} diminuent progressivement jusqu'à disparition totale (fig. 24 et 24 bis).

De même, les fréquences des vibrations ν(C=O) et ν(C-O) à 1730, 1280, 1195 cm^{-1} subissent une variation due à la perte de conjugaison.

La bande d'absorption à 960 cm^{-1} caractéristique de la vibration δ(C-F) du groupe CFCl subit un déplacement de 15 cm^{-1} vers les faibles fréquences après 41 minutes d'irradiation. Les fréquences des autres vibrations δ(C-F) ne sont pas modifiées. Il est donc permis de penser que des sites radicalaires sur lesquels vient se fixer le greffon, sont créés par arrachement préférentiel de l'atome de chlore du voltalef 5500. Ces modifications perturbent la liaison C-F du groupe CFCl d'où une variation de la fréquence d'absorption. Cette hypothèse peut paraître raisonnable si on considère que l'énergie de liaison C-Cl est relativement faible par rapport à celles de type C-C, C-H et C-F. Voilà, dans ce cas, un moyen de prouver que le greffage s'est véritablement effectué.



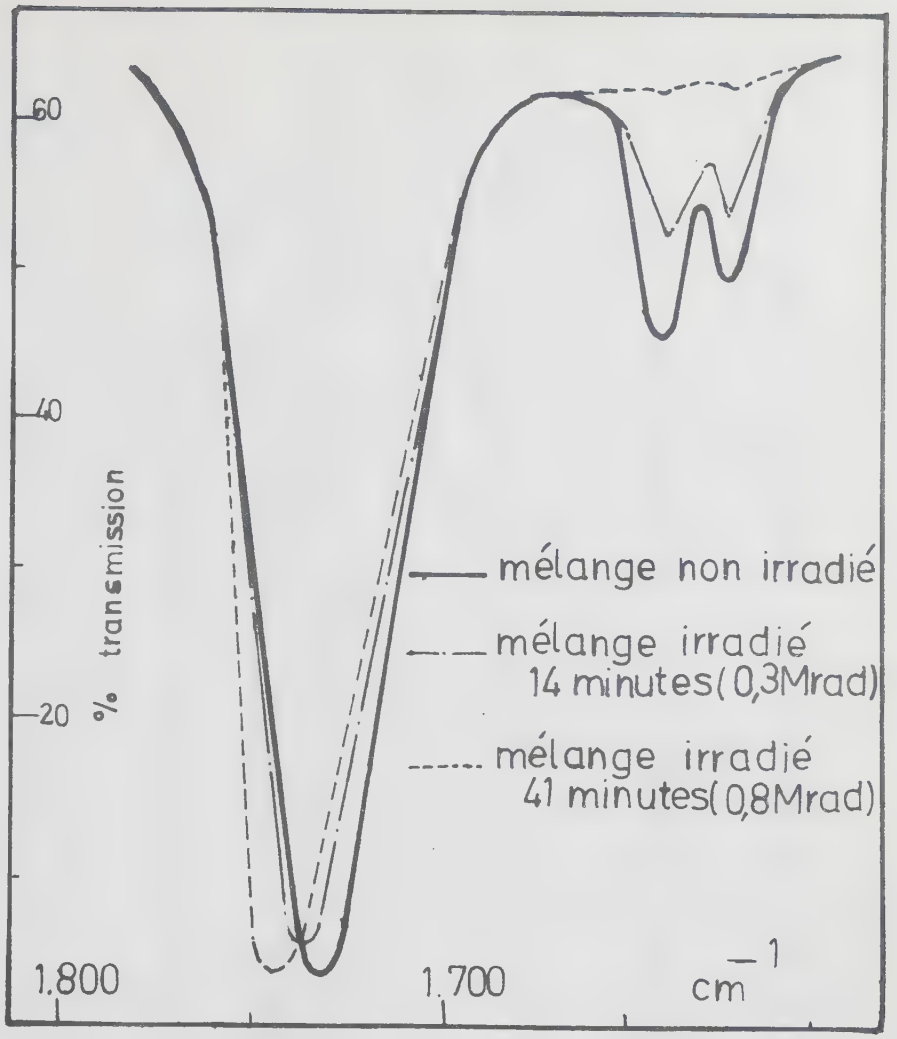


fig.24 - évolution du spectre I.R. du mélange VOLTALEF 5500 - ABU irradié

(régions 3200 — 2800 cm^{-1} et 1800 — 1600 cm^{-1})

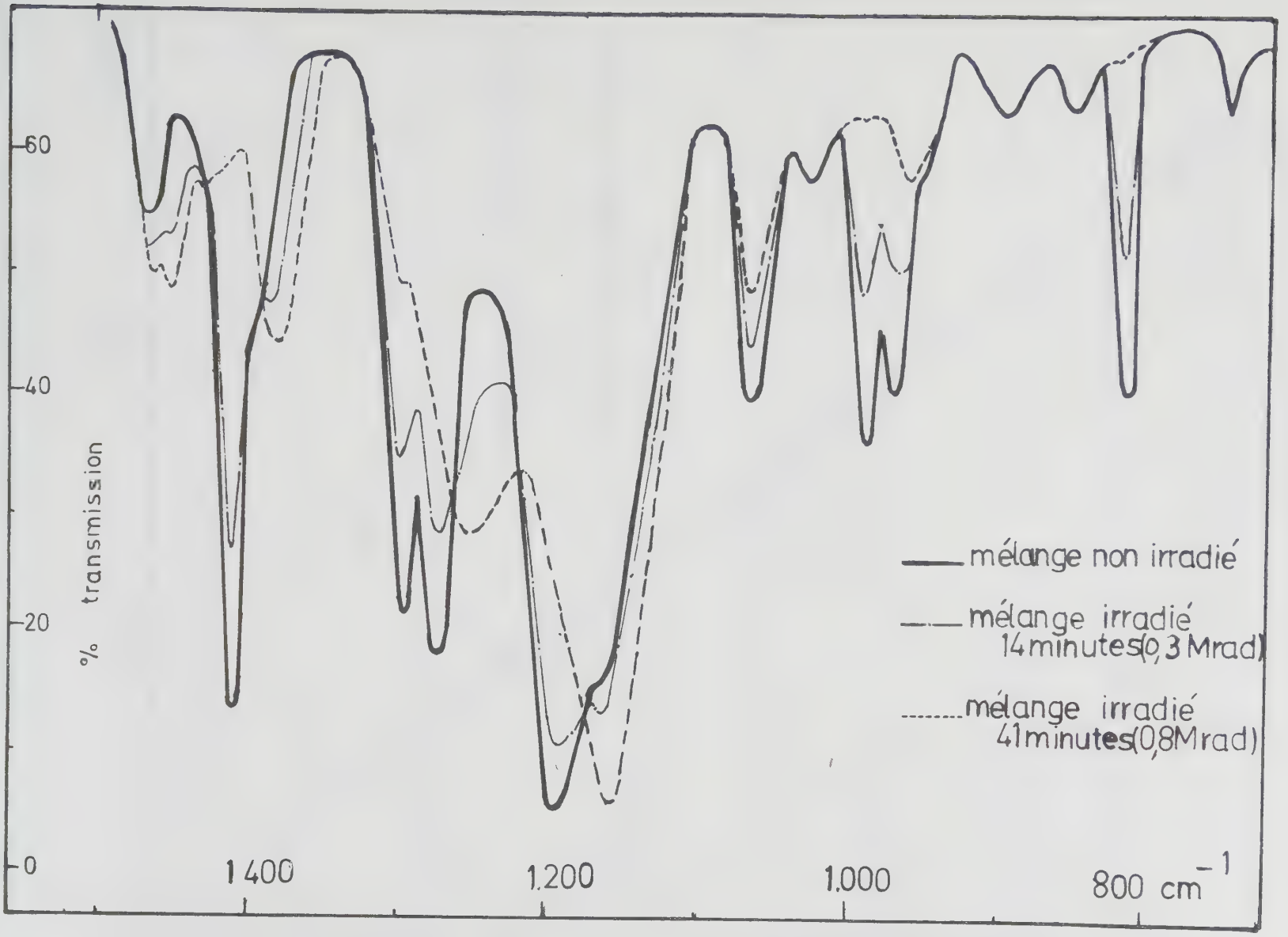


Fig 24bis-évolution du spectre I.R. du mélange VOLTALEF 5500 – ABU irradié (région 1500-700 cm^{-1})

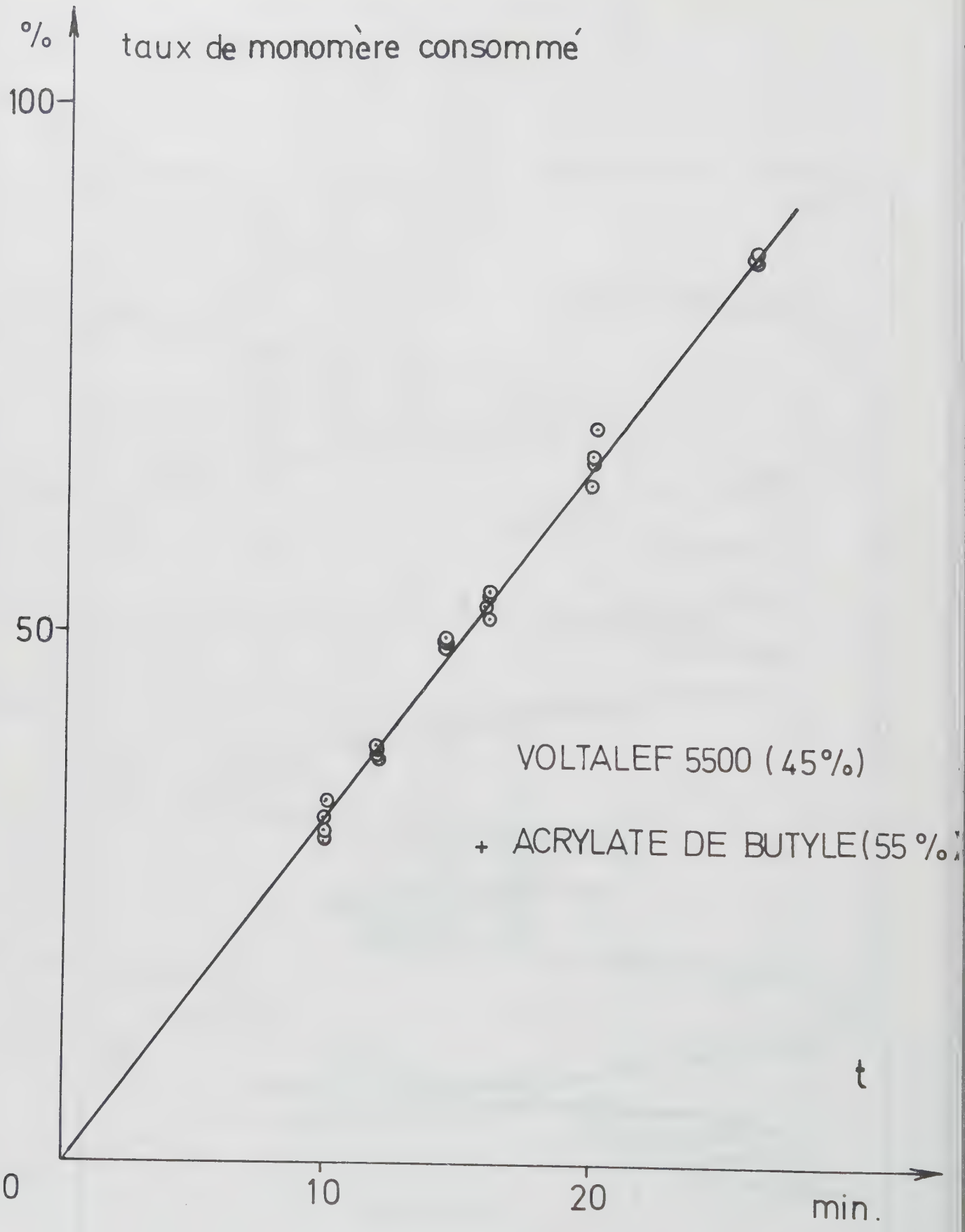


fig.25 – vitesse du greffage radiochimique d'un système voltalef 5500 – acrylate de butyle déduite des spectres infraroug

La vitesse de consommation du monomère au cours de la réaction peut être mesurée à l'aide des intensités des pics d'absorption pour différentes doses. Pour une concentration en acrylate de butyle égale à 55 %, et un débit de dose de 1,2 Mégarad par heure, on obtient une relation linéaire (fig.2 entre quantité de monomère consommé et dose absorbée. D'après cette relation, 25 minutes suffisent pour greffer 87 % du monomère.

2°) Technique infrarouge de mesure du taux de greffage

L'intensité de la bande (C=O) à 1735 cm^{-1} est représentative de la quantité d'acrylate greffé lorsque la totalité du monomère est consommée.

La vibration à 1390 cm^{-1} est caractéristique du polymère "tronc". Le rapport des absorptions de ces deux bandes noté $\frac{\nu(1390\ cm^{-1})}{\nu(1735\ cm^{-1})}$ varie avec le taux de greffage (fig.26).

Ainsi, une courbe d'étalonnage a-t-elle pu être tracée (fig. 27). Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Taux de greffage	Absorption relative $\frac{\nu(1390\ cm^{-1})}{\nu(1735\ cm^{-1})}$
14 %	1,49
28,2 %	1,12
48 %	0,41
55 %	0,13

- TABLEAU X -

Cette courbe permet, à partir d'un spectre infrarouge du système, de déterminer le taux de greffage.

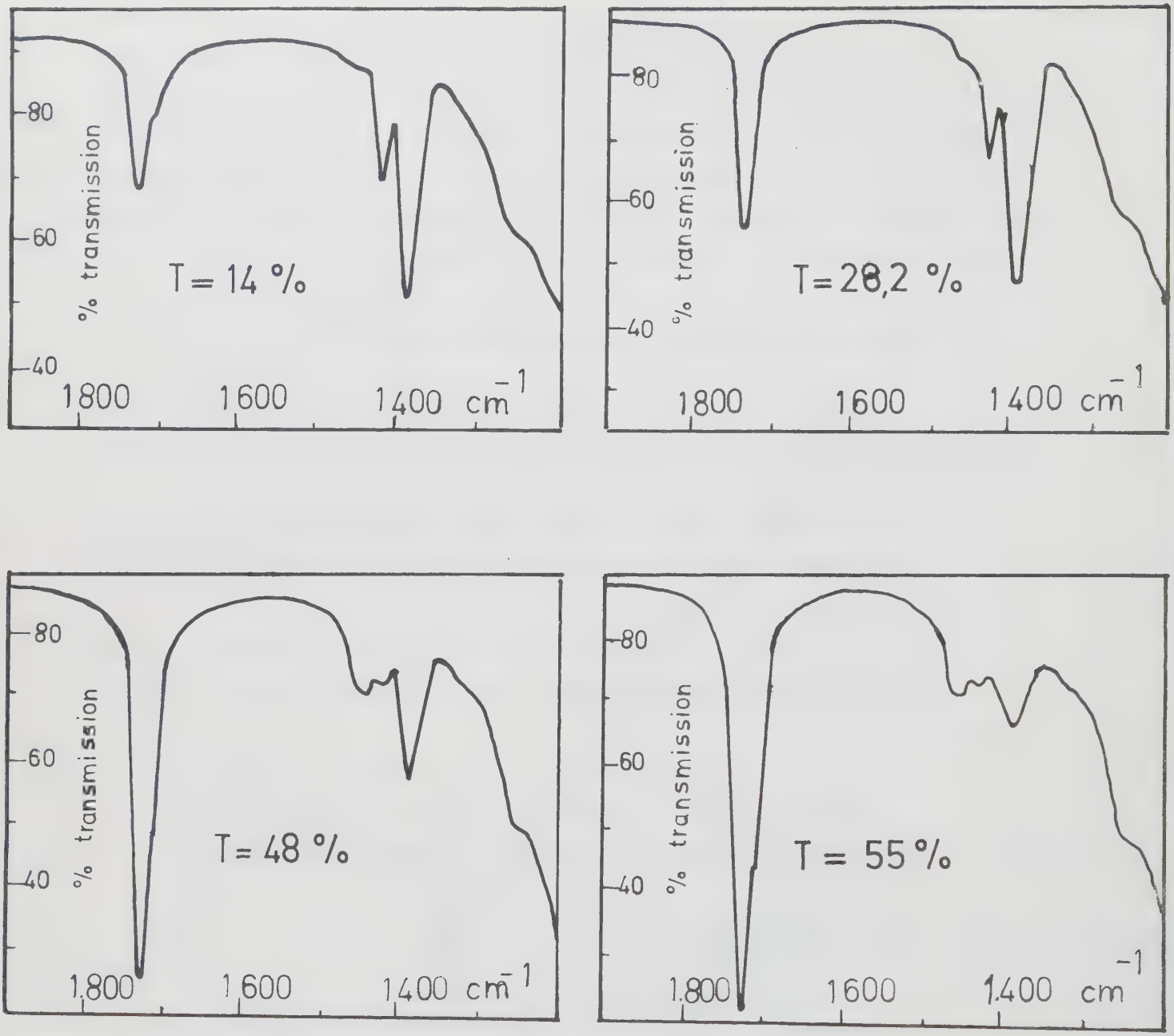


fig.26 - spectres infrarouges du VOLTALEF 5500 pour différents taux de greffage T en acrylate de butyle.

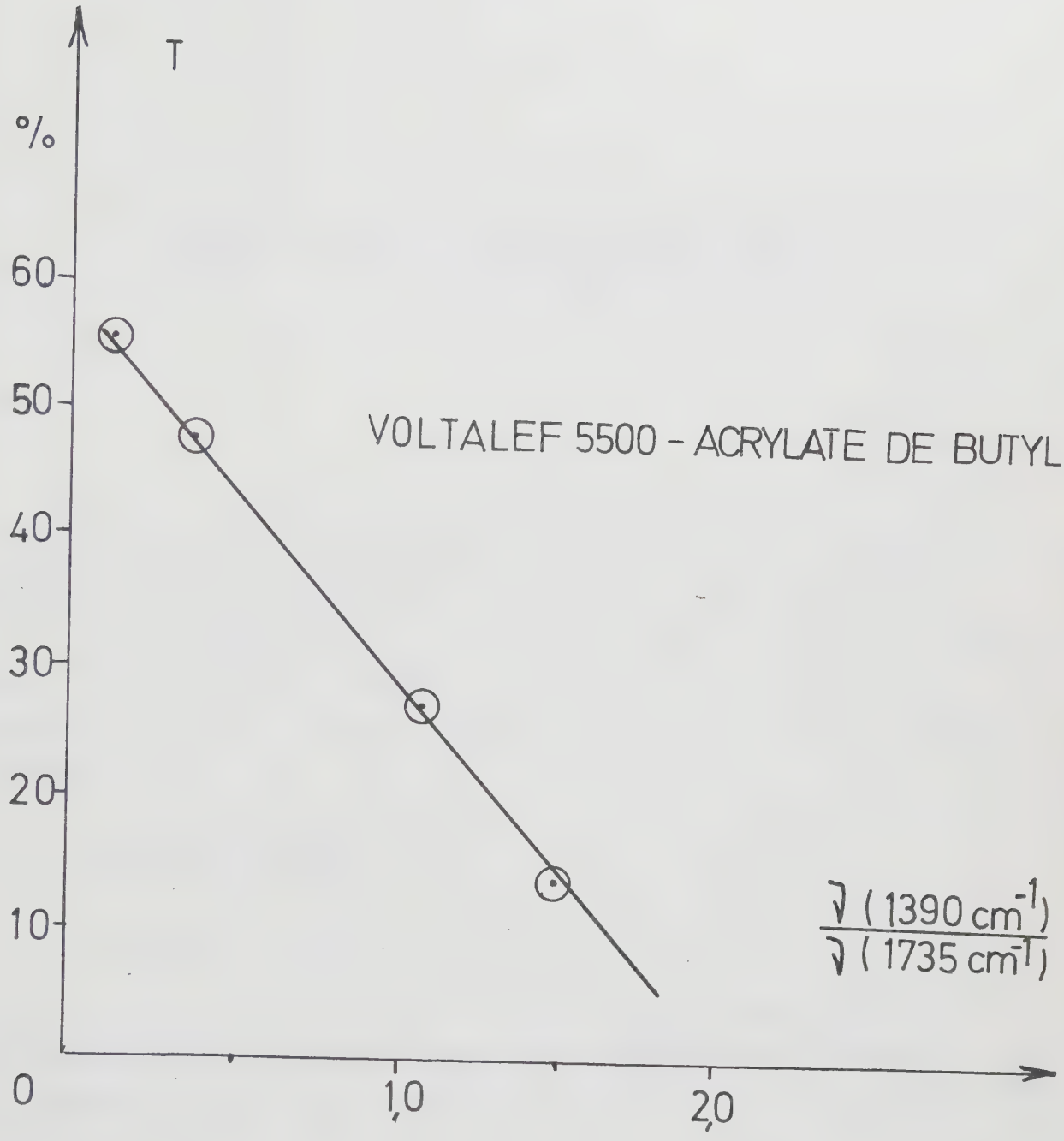


fig.27 - courbe d'étalonnage du taux de greffage. en fonction du rapport d'intensité à 1390 et 1735 cm^{-1}

- Chapitre VIII -

INFLUENCE DU TAUX DE GREFFAGE SUR LES PROPRIETES DU COPOLYMERE GREFFE

Le but pratique du greffage d'un monomère sur polymère est généralement une modification des propriétés de ce dernier. Il est donc opportun d'examiner comment ces propriétés varient avec le taux de greffage.

Dans l'impossibilité de procéder à une étude exhaustive, nous avons retenu trois d'entre elles (densité, température de transition vitreuse, propriétés mécaniques) paraissant présenter un intérêt tout particulier pour notre sujet.

1°) Densité du polymère

a) Principe de mesure

Le principe de la mesure de densité d'un polymère consiste à déterminer le poids de mercure correspondant au même volume de polymère. Si d désigne la densité et p le poids, on a la relation :

$$d\ (\text{polymère}) = \frac{P\ (\text{polymère})}{P\ (\text{mercure})} \times d\ (\text{mercure})$$

b) appareillage

L'appareil utilisé pour la mesure est un pycnomètre à solide. Des conditions rigoureuses de thermostatation sont obtenues avec un thermostat LAUDA.

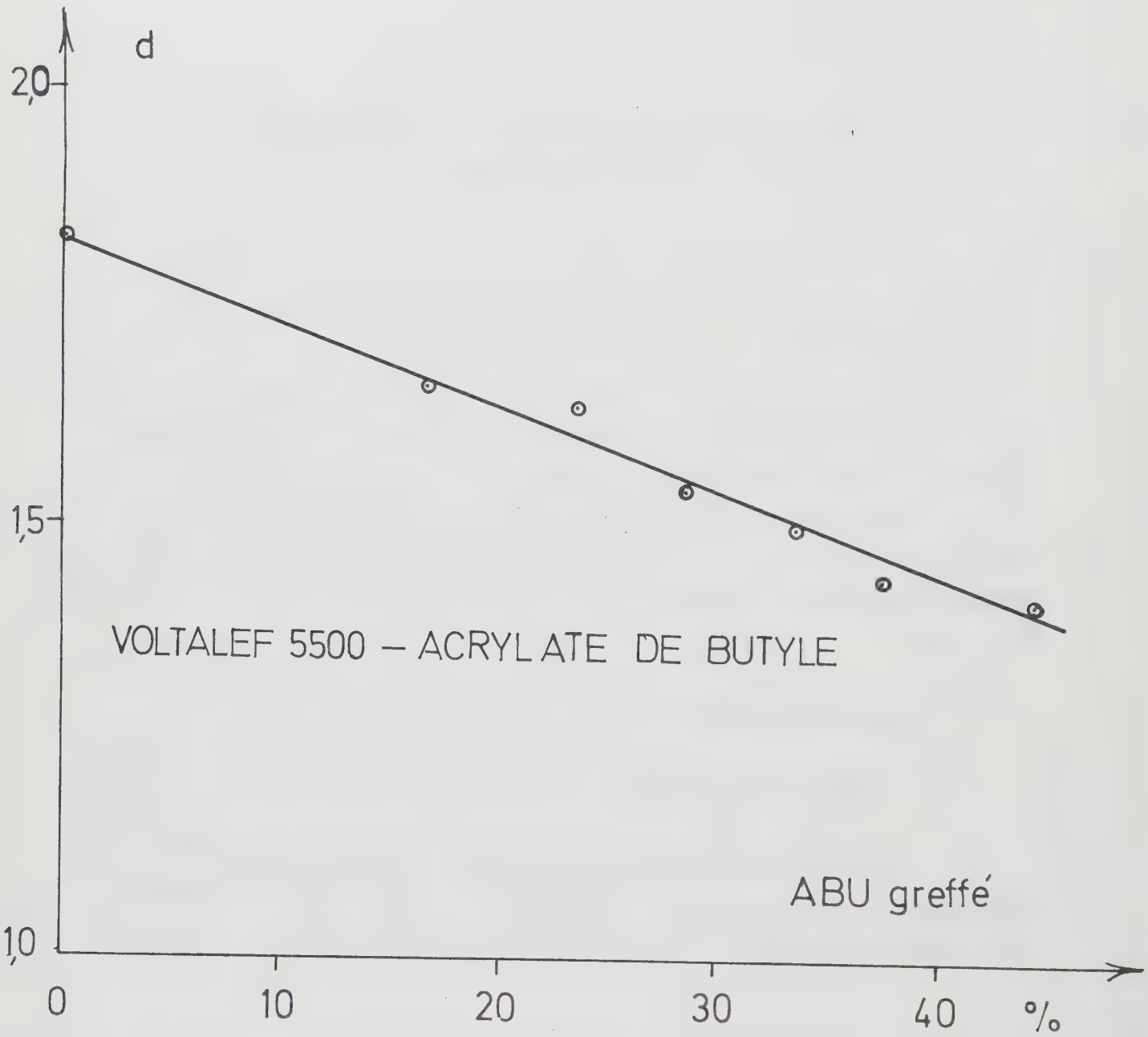


fig. 28 - variation de la densité avec le taux de greffage en acrylate de butyle.

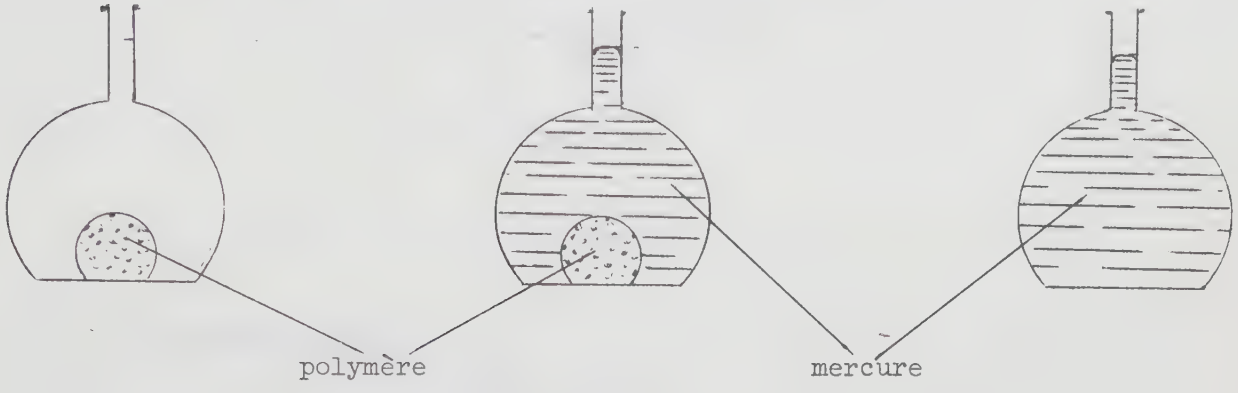
c) Mode opératoire

Pour mesurer la densité, on effectue les pesées P_1, P_2, P_3 suivantes :

P_1 = poids d'un échantillon de polymère

P_2 = poids de cet échantillon complété à 10 cm^3 par une certaine quantité de mercure

P_3 = poids de 10 cm^3 de mercure seul



La différence de poids entre les opérations 2 et 3 = $P_3 - P_2$ est égale à la quantité de mercure de même volume que l'échantillon de polymère.

La valeur de d est donc :

$$d = \frac{P_1}{P_3 - P_2} \times d_{mercure}$$

et à 20° C : $$d_4^{20} = \frac{P_1}{P_3 - P_2} \times 13{,}594$$

d) Résultats expérimentaux

Le tableau XI résume ces résultats.

Le graphe représentatif (fig. 28) de la densité en fonction du taux de greffage a pu être tracé. Il nous permet de vérifier deux hypothèses ; d'une part, que la relation qui lie ces deux paramètres est bien linéaire, d'autre part que la totalité du monomère est consommée en fin de réaction et que le greffage s'est effectué.

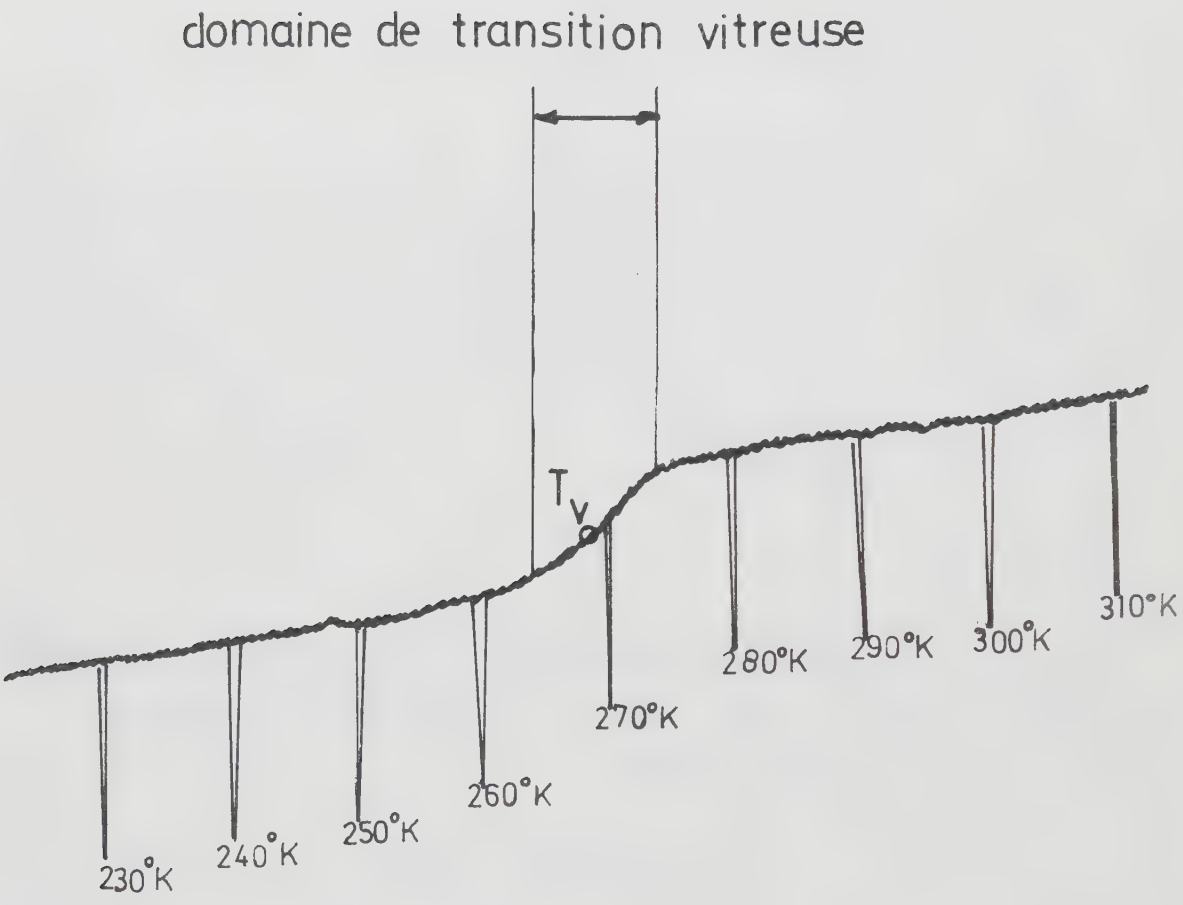


fig. 29 - allure d'un thermogramme obtenu au calorimètre différentiel .

Taux de greffage en acrylate de butyle	Densité
0	1,933
17	1,649
23	1,625
28	1,532
33	1,490
37	1,435
44	1,413

- TABLEAU XI -

2°) Température de transition vitreuse (19)

Un polymère manifeste à une température (appelée température de transition vitreuse T_v), en dessous de sa température de fusion, des variations brutales de nombreuses propriétés (chaleur spécifique, volume spécifique ...). Au dessous de cette température, il devient dur et cassant. Au dessus, il présente des propriétés plastiques ou élastiques selon sa cristallinité. Il est donc intéressant d'étudier la variation de cette valeur avec le taux de greffage.

a) Principe de mesure

La capacité calorifique présente une discontinuité à la température de transition vitreuse. Ce changement de valeur peut être détecté par analyse thermique différentielle. La technique utilisée consiste à effectuer une élévation lente et régulière de température de deux cellules : une servant de témoin, l'autre contenant l'échantillon. L'écart de température entre les deux cellules est mesuré. Si aucun effet thermique ne se manifeste, cet écart est nul. Par contre, à la température de transition vitreuse, on observe un écart qui se manifeste par un décalement du thermogramme.

Le principe de la calorimétrie différentielle (20) à compensation de puissance est légèrement différent. Dans ce cas, c'est directement l'apport ou le retrait de puissance nécessaire pour annuler l'écart de température échantillon-témoin, qui est mesuré. Nous avons utilisé cette dernière technique dont un des avantages est de ne pas perturber l'effet thermique durant

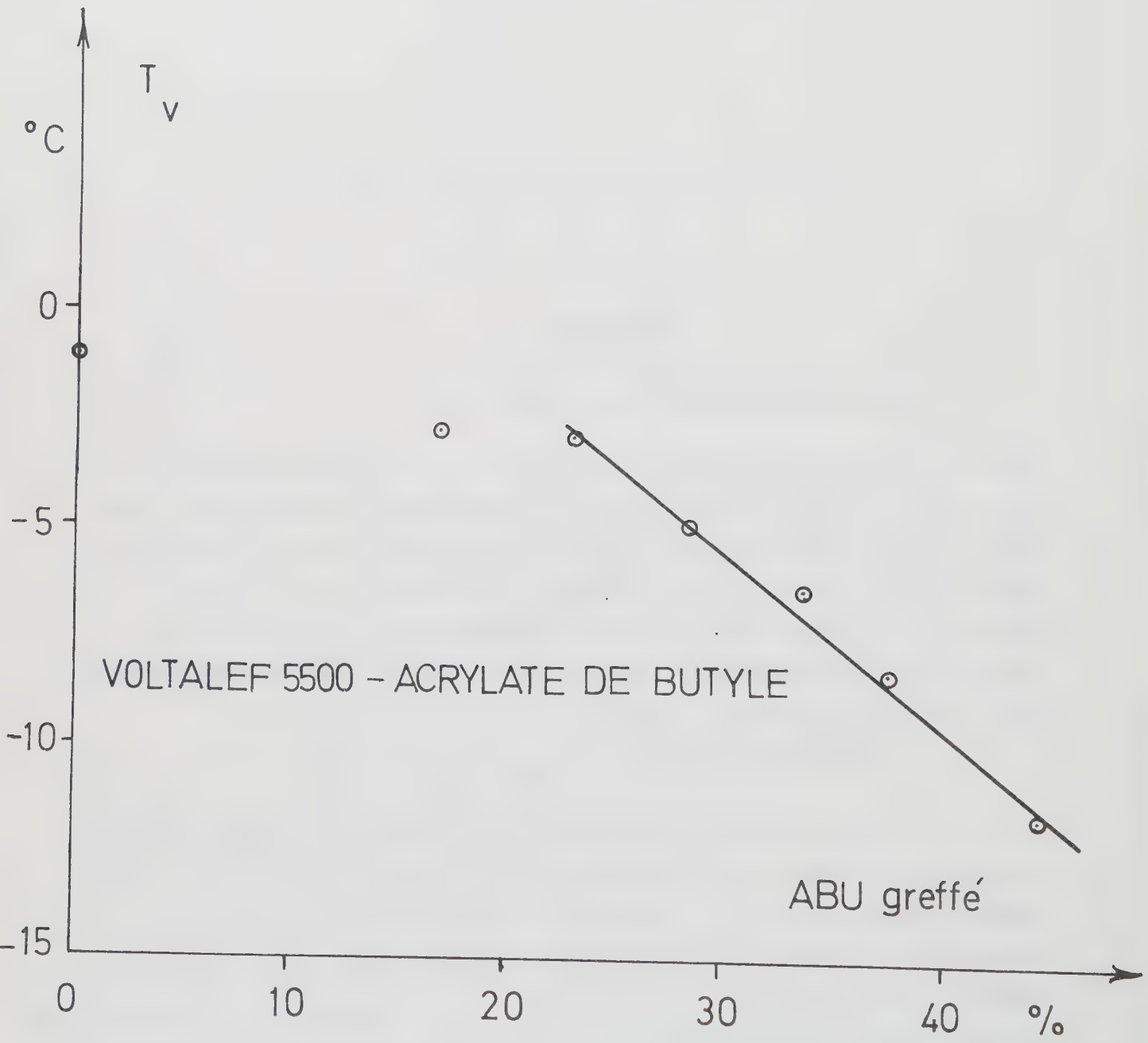


fig.30 - variation de la température de transition vitreuse avec le taux de greffage en acrylate de butyle.

l'élévation de température.

b) Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel électronique ARION type CPC 600 (licence C.E.A.).

Le changement de capacité calorifique observé est faible et se traduit seulement par un léger décalage de la ligne de base du thermogramme (fig. 29). Des mesures précises (± 0,5°C) ont cependant pu être obtenues sur différents copolymères voltalef 5500 - acrylate de butyle. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Taux de greffage	T_v
0	- 1° C
17	- 2° C
23	- 2° C
28	- 5° C
33	- 7° C
37	- 9° C
44	- 12°C

- TABLEAU XII -

Pour des taux de greffage compris entre 0 et 20 %, T_v varie peu. Entre 20 et 50 %, cette variation plus importante (de-2 °C à-12°C) est linéaire (fig. 30).

Le greffage s'accompagne donc, dans le système étudié, d'un abaissement de température de transition vitreuse non négligeable.

3°) Propriétés mécaniques du polymère greffé (21)

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'effet du greffage sur les propriétés mécaniques du polymère. Pour déterminer contrainte et allongement d'un élastomère, des essais de traction sur éprouvette sont effectués dans des conditions définies de température et de vitesse de déformation.

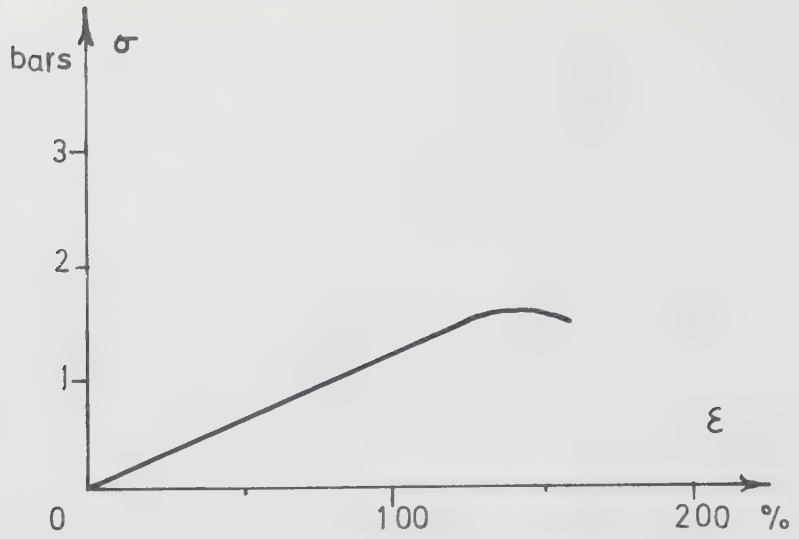


fig.31 - courbe de traction du polyacrylate de butyle.

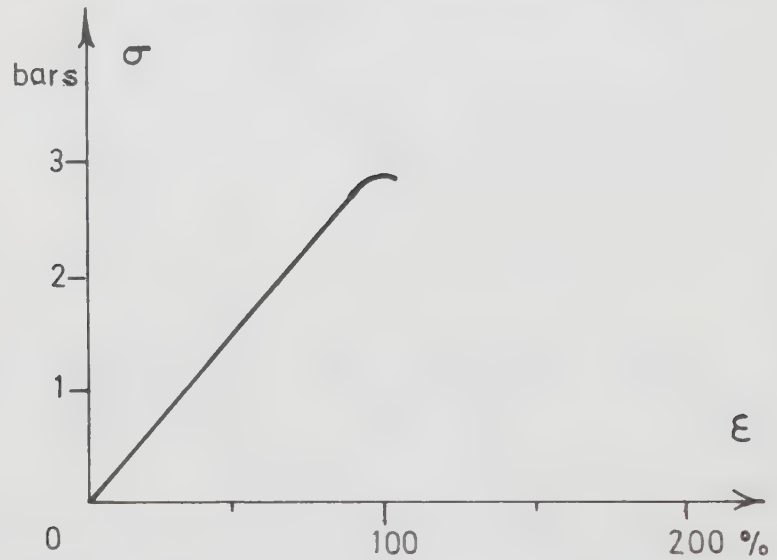


fig.32 - courbe de traction du voltalef 5500 non greffé.

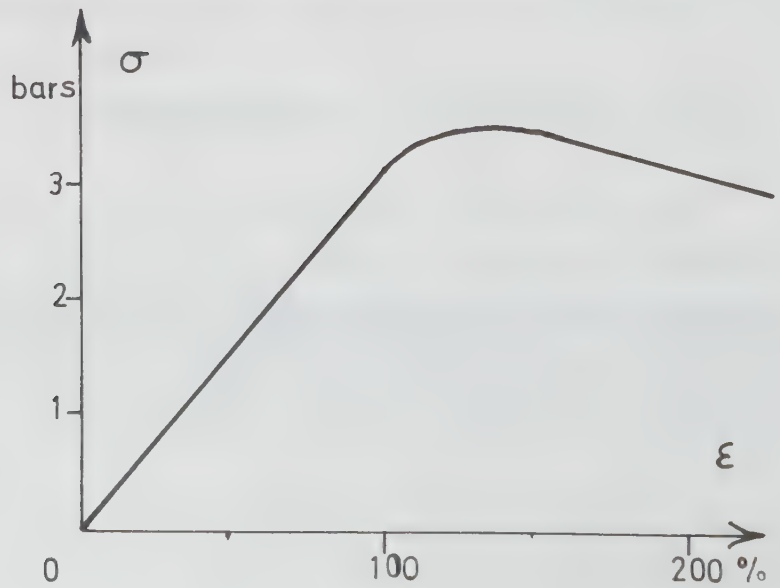


fig.33 - courbe de traction du voltalef 5500 greffé.

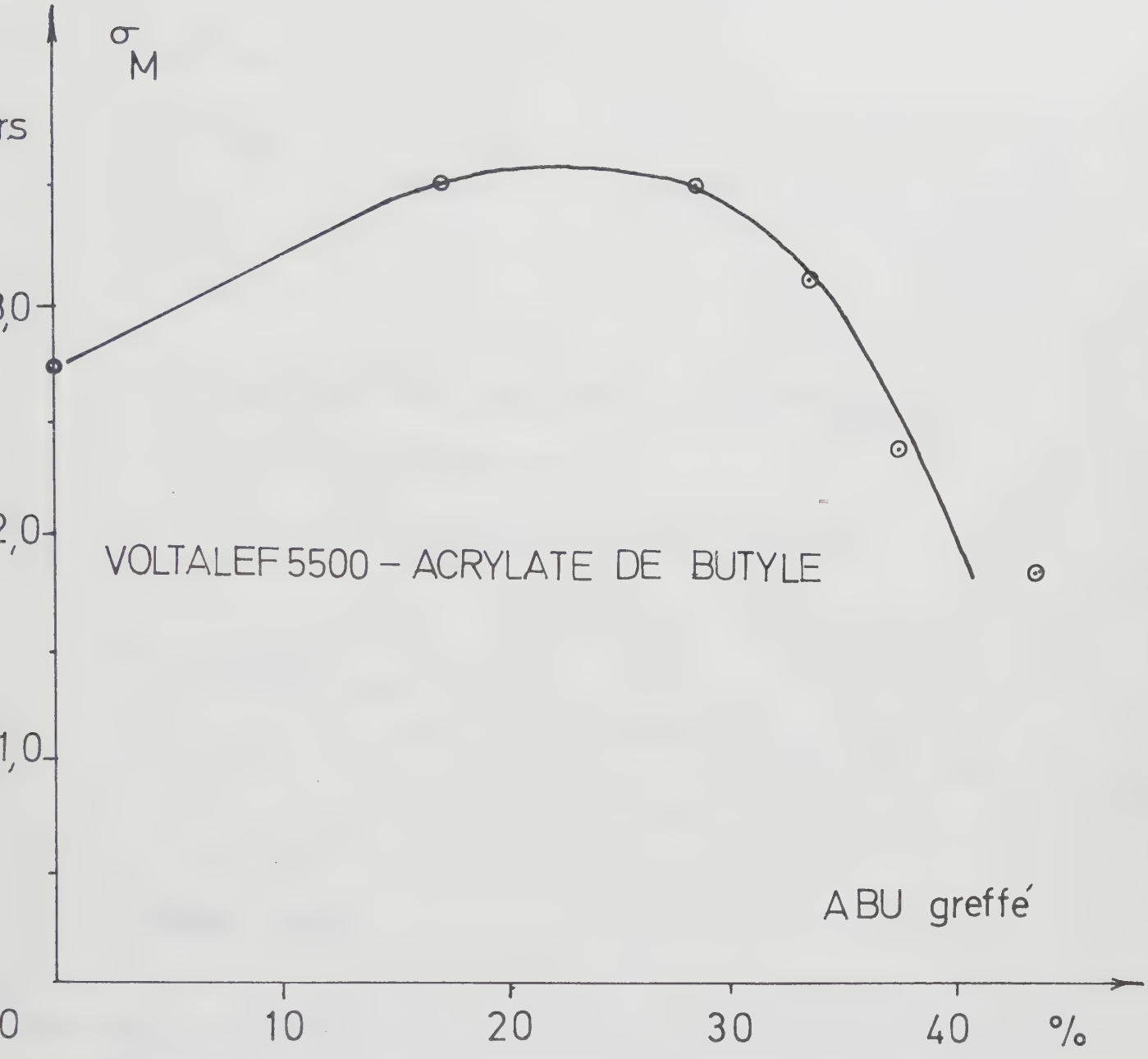


fig. 34 - variation de la charge maximum avec le taux de greffage en acrylate de butyle.

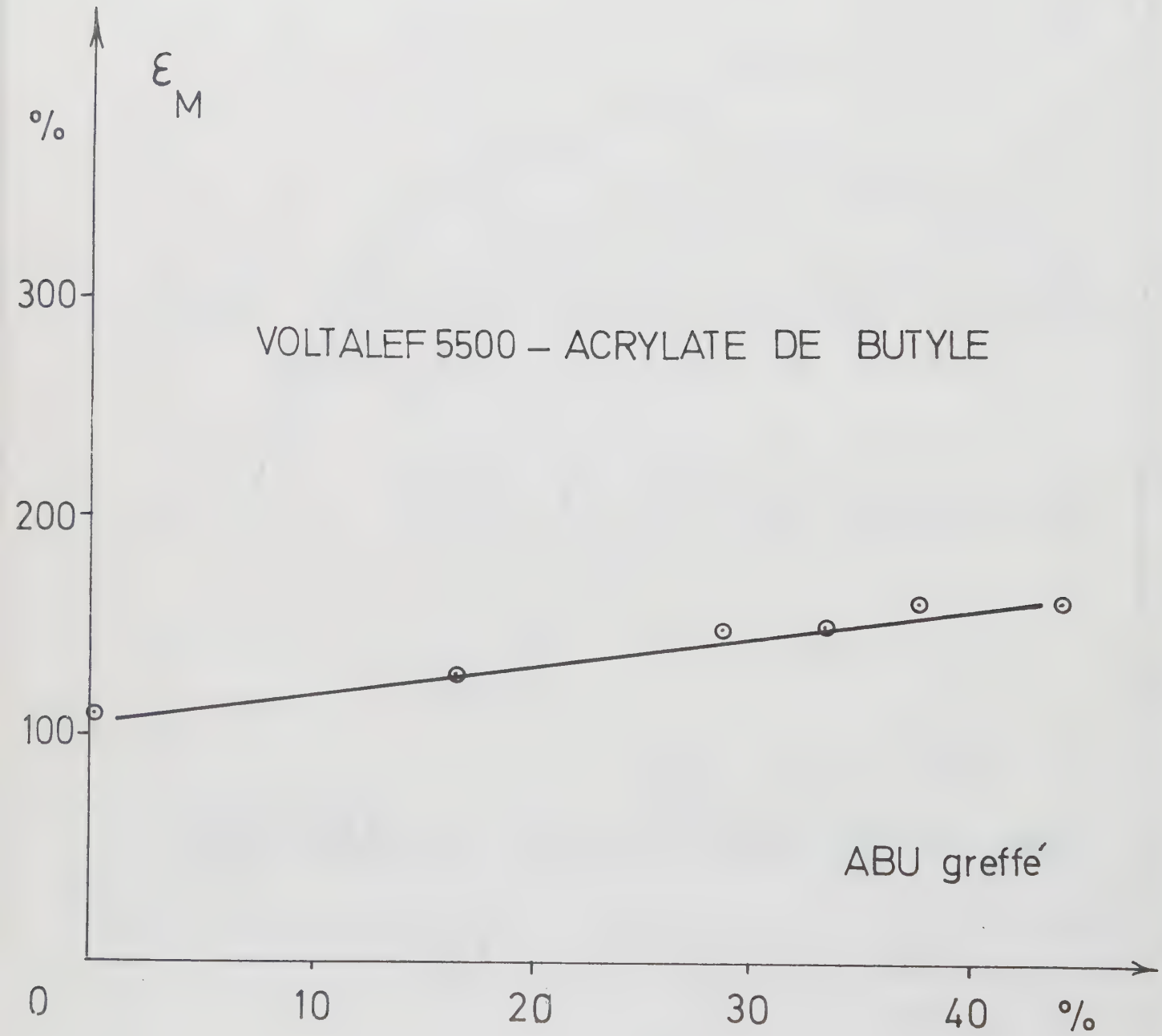


fig. 35 - variation de l'allongement à la charge maximu
avec le taux de greffage en acrylate de butyle.

a) Conditions expérimentales

Sur un film de polymère dont l'homogénéité est satisfaisante, on découpe à l'emporte pièce une éprouvette de forme haltère de 4 cm de large. Son épaisseur est mesurée avec un palmer.

Les essais mécaniques sont effectués sur une machine à traction LHOMARGY type DY 16. L'éprouvette se trouve pincée entre deux mors de serrage, l'un fixe relié à un capteur de force, l'autre mobile dont la vitesse constante est de 3 mm/minute. Un système d'enregistrement permet de tracer les courbes de traction en fonction de l'allongement. La charge maximum est obtenue en divisant la force maximum par la section de l'éprouvette. Elle est exprimée en bar alors que l'allongement l'est en pourcentage d'augmentation par rapport à la longueur initiale.

b) Résultats expérimentaux

α) Allure générale des courbes de traction :

Le polyacrylate de butyle (fig. 31) irradié à 1 Mrad possède une charge maximum relativement faible (1,6 bar) et un faible allongement correspondant (150 %).

Il en est de même pour le voltalef seul (σ_M = 2,9 bar, ε_M = 100 %) (fig. 32).

Après greffage, les courbes présentent un allongement à la rupture plus important (fig. 33).

β) Influence du greffage :

La charge maximum varie avec le taux de greffage. Elle passe par un maximum (fig. 34) pour un taux de 25 % en acrylate. La valeur de σ_M dans ce cas est de 3,5 bar.

L'allongement à la charge maximum suit une variation linéaire avec le taux de greffage du composé (fig. 35). Sa valeur est comprise entre 100 et 200 % pour un pourcentage d'acrylate inférieur à 50.

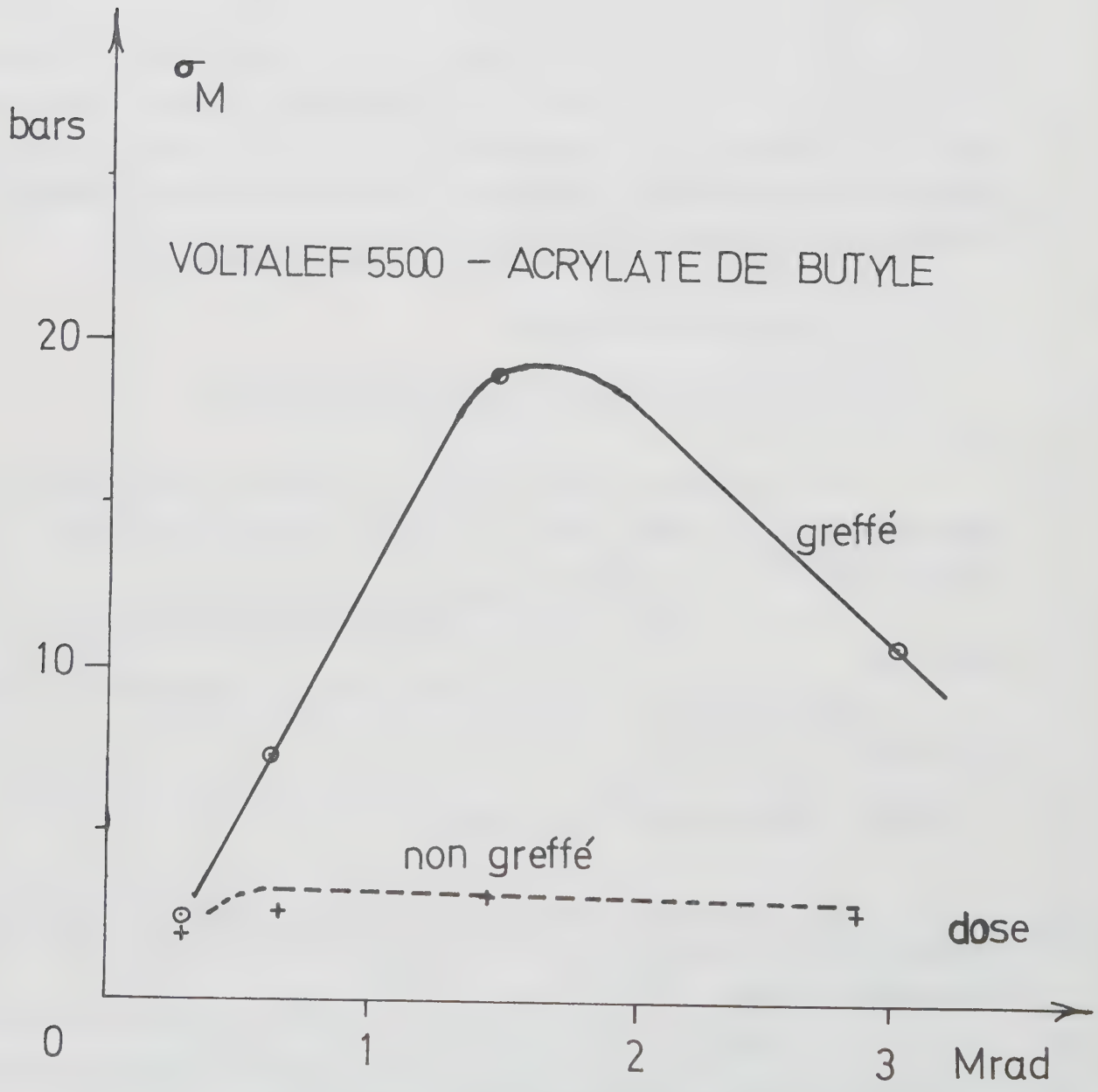


fig. 36 - variation de la charge maximum avec la dose absorbée .

γ) Conséquences de l'irradiation sur films greffés.

Une nette amélioration des propriétés mécaniques apparaît après irradiation d'un échantillon solide de polymère greffé. Des contraintes de l'ordre de 20 bars (fig. 36) ont pu être atteintes pour une dose absorbée de 1,8 Mrad alors que dans les mêmes conditions un polymère greffé ne présente pas de changement notable. Ce résultat rend évident l'intérêt du greffage.

Cette amélioration peut être attribuée à une réticulation de l'élastomère favorisée par la présence des branches polyacrylates greffées sur le polymère "tronc".

CONCLUSION

L'étude cinétique des radiopolymérisations des acrylates de butyle et d'heptyle a permis d'obtenir certains éclaircissements concernant les mécanismes mis en jeu dans ces réactions. D'une part, des énergies d'activation faibles (1 et 1,6 kcal/mole respectivement pour ABU et AHEPT) ont confirmé une importante radiosensibilisation des monomères étudiés ; d'autre part, la relation obtenue entre débit de dose et vitesse réactionnelle ainsi que l'étude du transfert de charge illustrent bien les schémas cinétiques généralement adoptés dans le cas d'un mécanisme simple d'une réaction en chaînes.

Un système différent comportant un des monomères précédents (ABU) et de voltalef 5500 a été soumis à des rayonnements ionisants. Son évolution a été suivie par dilatométrie et par spectroscopie infrarouge, ce qui nous a permis d'abord de déterminer et de préciser les meilleures conditions de greffage puis de mettre au point une technique spectroscopique de mesure du taux de greffage. Trois propriétés (densité, température de transition vitreuse, propriétés mécaniques) du copolymère ainsi greffé ont ensuite été mesurées pour différentes compositions et les résultats obtenus ont permis de juger de l'intérêt pratique de cette méthode.

En appliquant la cinétique phénoménologique de PACAULT, nous avons pu vérifier le caractère amphidrome des systèmes étudiés. Les radiopolymérisations des acrylates d'alkyle de formule $CH_2 = CH\ COO\ C_n\ H_{2n+1}$ ont pu être décrites dans le cas de n = 4 et de n = 7 par une seule courbe phénoménologique en opérant une translation de la courbe d'évolution de chaque système.

Il pourrait donc être intéressant d'effectuer une étude ultérieure portant sur d'autres valeurs de n et d'observer comment les valeurs des translations par rapport à une courbe standard varient avec n.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHAPIRO - Radiation Chem. of Polym. Systems - High Polymers, vol. XV Interscience.

(2) PACAULT - Conférence de Dusseldorf - Mars 1971.

(3) POLYMER HANDBOOK - Brandrup Immergut edit. Interscience.

(4) TUBIANA - Bases physiques de la radiobiologie - Masson.

(5) FRICKE - Manuel on Radiation dosimetry - HOLM-Dekker Inc. N.Y. 1970.

(6) CAMERON - Thermoluminescent dosimetry - University of Wisconsin press.

(7) SCHULTZ - Electron irradiation of polyacrylates - J. of Polym. Science vol. XXII, p. 485-94 (1956).

(8) PACAULT - A chacun son temps - à paraître.

(9) VOGEL - Théorie des systemes évolutifs - Gauthier Villars, Paris.

(10) GIUNTINI - Thèse Bordeaux 1972.

(11) MONNERIE - CHAMPETIER - Introduction à la Chimie Macromoléculaire - Masson édit.

(12) FLORY - Principles of Polym. Chem. - Cornell University Press.

(13) MELVILLE - Determination of the velocity coefficients for polymerisation processes (30 may 1949).

(14) CHADEYRON - Thèse Bordeaux 1972 -

(15) F. MONNERIE - Thèse Bordeaux 1970.

(16) HASLAM - Identification and analysis of Plastics - London I Liffe Books LTD.

(17) CROSS - Spectroscopie infrarouge - AZOULAY Edit., Paris 1967.

(18) SZYMANSKI - Interpreted Infrared Spectra - Plenuh Press - New-York.

(19) CHAMPETIER - ROBINET - Chimie Macromoléculaire - Herman.

(20) ROSSINI - Experimental Thermochemistry - Interscience Publishers, Inc. N.Y.

(21) Mechanical Properties of Polym. Nielsen Reinhold Publishing Corporation.

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I